

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

It is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet which heat-treats a magnet element assembly containing a rare earth element, and forms a protective layer on the surface of the magnet element assembly concerned,

In an oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas so that said protective layer may have the first layer that covers said magnet element assembly and contains a rare earth element, and the second layer that covers said first layer and does not contain a rare earth element substantially, A protective layer formation process which adjusts a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, heat-treats said magnet element assembly, and forms a protective layer,

A resin layer formation process which makes resin deposit and forms a resin layer on the surface of said protective layer after said protective layer formation process,

A manufacturing method of a rare earth permanent magnet characterized by preparation \*\*\*\*\*.

[Claim 2]

A manufacturing method of the rare earth permanent magnet according to claim 1 forming by applying and drying coating liquid for resin layer formation which contains resin for said resin layer.

[Claim 3]

A magnet element assembly containing a rare earth element,

A protective layer which has the second layer that covers the first layer that is formed on the surface of the magnet element assembly concerned, contains oxygen and an element of magnet element assembly origin, covers said magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element

substantially,

A resin layer which is formed on the surface of the protective layer concerned and contains resin,

A rare earth permanent magnet characterized by preparation \*\*\*\*\*.

[Claim 4]

The rare earth permanent magnet according to claim 3, wherein said second layer contains a transition element and oxygen.

[Claim 5]

Said magnet element assembly contains transition elements other than a rare earth element and a rare earth element,

Said first layer contains said rare earth element, said transition element, and oxygen,

The rare earth permanent magnet according to claim 3 or 4, wherein said second layer contains said transition element and oxygen.

[Claim 6]

Said magnet element assembly contains transition elements other than a rare earth element and a rare earth element,

Said first layer uses said rare earth element, said transition element, and oxygen as the main ingredients,

The rare earth permanent magnet according to any one of claims 3 to 5, wherein said second layer uses said transition element and oxygen as the main ingredients.

[Claim 7]

The rare earth permanent magnet according to claim 5 or 6, wherein said rare earth element in said first layer, said transition element in said first layer, and at least one element in said transition element in said second layer are elements which constitute a main phase of said magnet element assembly.

[Claim 8]

The rare earth permanent magnet according to any one of claims 5 to 7, wherein said rare earth element in said first layer, said transition element in said first layer, and said transition element in said second layer are elements which constitute a main phase of said magnet element assembly.

[Claim 9]

The rare earth permanent magnet according to any one of claims 3 to 8, wherein said rare earth element is neodymium.

[Claim 10]

The rare earth permanent magnet according to any one of claims 3 to 9, wherein said resin is thermosetting resin.

[Claim 11]

The rare earth permanent magnet according to any one of claims 3 to 10, wherein said resin is at least a kind of resin chosen from a group which consists of phenol resin, melamine resin, polyamide imide resin, polyparaxylylene resin, polyurea resin, and epoxy silicone resin.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

Especially this invention relates to the rare earth permanent magnet by which the protective layer was formed on the surface about a rare earth permanent magnet and a manufacturing method for the same.

[Background of the Invention]

[0002]

It is what is called a rare earth permanent magnet (R-Fe-B system magnet; R shows rare earth elements, such as neodymium (Nd).) as a permanent magnet in which the high energy product of 25 or more MGOe is shown in recent years. the following -- the same . It is developed. As such a rare earth permanent magnet, that in which what is formed by sintering is formed by high-speed quenching with the patent documents 2 again is indicated with the patent documents 1, for example.

[0003]

Although it shows a high energy product, since this rare earth permanent magnet contains the rare earth element and iron which oxidize comparatively easily as the main ingredients, its corrosion resistance is comparatively low.

[0004]

Forming a protective layer for the purpose of improving the corrosion resistance of such a rare earth permanent magnet is proposed. Also in this, forming a protective layer is proposed with the patent documents 3 by heating a rare earth permanent magnet at 200-500 \*\* under an oxidizing atmosphere.

[Patent documents 1] JP,59-46008,A

[Patent documents 2] JP,60-9852,A

[Patent documents 3] JP,5-226129,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0005]

However, in the above-mentioned patent documents 3, although forming a protective layer at a specific temperature under an oxidizing atmosphere is proposed, by this literature, it is not specifically indicated how the conditions at the time of forming a protective layer are adjusted. Therefore, when a rare earth permanent magnet was heat-treated under an oxidizing atmosphere, in order to prevent the corrosion of a rare earth permanent magnet, the satisfactory protective layer could not be formed, but there was a problem that a powdery oxide film and weight loss arose in a corrosion resistance test.

[0006]

Then, this invention is made in light of the above-mentioned circumstances, and is a thing. It is providing a rare earth permanent magnet which has the purpose, and a manufacturing method for the same.

[Means for Solving the Problem]

[0007]

It is making into an index composition of an oxide film formed on the surface of a rare earth permanent magnet, when heat-treating a rare earth permanent magnet and forming a protective layer under an oxidizing atmosphere, as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention persons' may get a rare earth permanent magnet which has sufficient corrosion resistance, Excessive corrosion of a rare earth permanent magnet can be controlled, and it finds out that an aforementioned problem is solved, finds out that corrosion resistance improves more by providing a resin layer on the above-mentioned protective layer further, and came to complete this invention.

[0008]

Namely, this invention heat-treats a magnet element assembly containing a rare earth element, So that a protective layer may have the first layer that is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet which forms a protective layer on the surface of the magnet element assembly concerned, covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the second layer that covers the first layer and does not contain a rare earth element substantially, In an oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas, a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time are adjusted, It is in providing a manufacturing method of a rare earth permanent magnet provided with a protective layer formation process which heat-treats a magnet element assembly and forms a protective layer, and a resin layer formation process which makes resin deposit and

forms a resin layer on the surface of a protective layer after a protective layer formation process.

[0009]

In a manufacturing method of a rare earth permanent magnet of above-mentioned this invention, it is preferred to apply and dry coating liquid for resin layer formation which contains resin for a resin layer.

[0010]

A manufacturing method of a rare earth permanent magnet of above-mentioned this invention, It is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet which heat-treats a magnet element assembly containing a rare earth element, and forms a protective layer on the surface of the magnet element assembly concerned, In an oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas so that a protective layer may have the second layer that covers the first layer and first layer that cover a magnet element assembly and contain a rare earth element, and does not contain a rare earth element substantially, A oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time are adjusted, It is good also considering having a resin layer formation process which applies coating liquid for resin layer formation containing resin, dries, and forms a resin layer on the surface of a protective layer after a protective layer formation process which heat-treats a magnet element assembly and forms a protective layer, and a protective layer formation process as a feature.

[0011]

By adjusting a oxidizing gas partial pressure at the time of according to this invention, making into an index composition of an oxide film formed on the surface of a rare earth permanent magnet, and heat-treating a magnet element assembly under an oxidizing atmosphere, treatment temperature, and at least one condition in processing time. Generating of excessive corrosion can be controlled in an oxidizing atmosphere which a rare earth permanent magnet tends to corrode, and a protective layer which is excellent in corrosion resistance can be formed, and a rare earth permanent magnet which has corrosion resistance sufficient by providing a resin layer further can be obtained.

[0012]

A rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention has minor generating of rust in a neutral salt spray test, and degradation of magnetic properties accompanying the examination is also fully controlled. Since a protective layer is formed as mentioned above as for a rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention, the protective layer surface is considered that a minute crystal deposits and minute uneven shape is formed. Therefore, an anchor effect is revealed with this uneven shape, the adhesion of a protective layer and a resin layer improves, exfoliation and bulging of

a resin layer are fully controlled, and degradation of magnetic properties is also fully controlled.

[0013]

About a reason a rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention has sufficient corrosion resistance, this invention persons guess as follows.

[0014]

That is, a rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention contains a rare earth element as the composing element. This rare earth element oxidizes very easily, and is easily eluted in an acidic solution. A rare earth permanent magnet of this invention covers the first layer in which a protective layer covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and content of a rare earth element has few (it does not contain substantially) second layer rather than the first layer. Therefore, it is thought that the stability of a protective layer improved and corrosion resistance improved by a rare earth permanent magnet being covered with the second layer with little content of a rare earth element. It is also considered that a protective layer of the above-mentioned specific composition has precise composition, the stability of a protective layer improved as a result, and corrosion resistance improved. In addition, it is thought that the rare earth permanent magnet of this invention could control contact with metal which constitutes a rare earth permanent magnet, and oxidizing substances which exist outside, such as a steam and oxygen, and its corrosion resistance improved further since the surface was covered with a resin layer.

[0015]

Since the desired characteristic can be demonstrated also in hot environments (for example, not less than 150 \*\*) as resin contained in a resin layer, thermosetting resin is preferred. Especially, at least a kind of resin chosen from a group which consists of phenol resin, melamine resin, polyamide imide resin, polyparaxylylene resin, polyurea resin, and epoxy silicone resin as resin is preferred.

[0016]

Thus, since a rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention has sufficient corrosion resistance, it is suitable for a use as parts, such as a car and an industrial machine, and especially suitable for a use as a motor for hybrid cars.

[0017]

Thus, a rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention, A magnet element assembly containing a rare earth element, and a protective layer formed on the surface of the magnet element assembly concerned, So that it may be formed on the surface of the protective layer concerned, it may have a resin layer containing resin and it may have the second layer that covers the first layer in which a protective layer covers a magnet

element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially, It is formed by adjusting a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, and heat-treating the above-mentioned magnet element assembly in an oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas.

[0020]

A rare earth permanent magnet of this invention is formed on the surface of a magnet element assembly containing a rare earth element, and the magnet element assembly concerned, It is good also considering having a protective layer which has the second layer that covers the first layer that contains oxygen and an element of magnet element assembly origin, covers a magnet element assembly and contains a rare earth element, and the first layer concerned, and does not contain a rare earth element substantially, and a resin layer which is formed on the surface of the protective layer concerned and contains resin as a feature.

A rare earth permanent magnet of this invention has sufficient corrosion resistance, and thickness of a protective layer in this rare earth permanent magnet is uniform, and excellent in dimensional accuracy. Since a protective layer and a resin layer of the above-mentioned specification are formed, it becomes possible to control degradation of performance at the time of manufacture and use, and to raise the reliability of a manufactured magnet of a rare earth permanent magnet of this invention.

[0021]

As for the second layer in a rare earth permanent magnet of above-mentioned this invention, it is preferred to contain a transition element and oxygen. It is preferred that a magnet element assembly contains transition elements other than a rare earth element and a rare earth element, the first layer more specifically contains transition elements other than oxygen, a rare earth element, and a rare earth element, and the second layer contains transition elements other than oxygen and a rare earth element. Especially a magnet element assembly contains transition elements other than a rare earth element and a rare earth element, the first layer uses a rare earth element, a transition element, and oxygen as the main ingredients, and the second layer is preferred when a transition element and oxygen are used as the main ingredients. Here, the "main ingredients" shall mean a case where total mass of each ingredient which constitutes this occupies more than 90 mass %.

[0022]

In such a rare earth permanent magnet, all the elements are more preferably more preferred in their being a rare earth element in the first layer, a transition element in the first layer and at least one element in a transition element in the second layer, and an element that constitutes a main phase of a magnet element assembly. In a rare earth permanent magnet of such this invention, a rare earth element is preferred in it being neodymium, and it is more preferred that



the second layer does not contain neodymium substantially. As transition elements other than this rare earth element, iron and/or cobalt are preferred.

[0023]

Resin which constitutes a resin layer is more preferred in it being at least a kind of resin chosen from a group which thermosetting resin is preferred and becomes from phenol resin, melamine resin, polyamide imide resin, polyparaxylylene resin, polyurea resin, and epoxy silicone resin.

[0024]

In a rare earth permanent magnet of this invention, it is preferred that the total thickness (sum total of thickness of the first layer and thickness of the second layer) of the first layer and the second layer is 0.1-20 micrometers, and it is more preferred that it is 0.1-5 micrometers further again.

[0025]

As mentioned above, in an oxidizing atmosphere, a protective layer in a rare earth permanent magnet obtained by a manufacturing method of this invention adjusts a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, heat-treats a magnet element assembly and is formed so that it may become the above-mentioned specific composition.

[0026]

According to the manufacturing method of a rare earth permanent magnet of above-mentioned this invention, a protective layer can be formed by low cost dramatically simply, a protective layer of still more uniform thickness can be formed, and a rare earth permanent magnet which is excellent in dimensional accuracy can be manufactured.

[0027]

In a manufacturing method of a rare earth permanent magnet of above-mentioned this invention, it is preferred to adjust a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and processing time in the case of heat treatment, and to heat-treat a magnet element assembly at it. A rare earth permanent magnet which has corrosion resistance easier and certainly sufficient by adjusting the three above-mentioned conditions can be obtained.

[0028]

In a manufacturing method of a rare earth permanent magnet of above-mentioned this invention, it is preferred to carry out acid cleaning of the magnet element assembly in the preceding paragraph of heat treatment. In the preceding paragraph of heat treatment mentioned above, since a deterioration layer and an oxidizing zone by processing formed on the magnet element assembly surface after the time of manufacture of a magnet element assembly or manufacture are removable by carrying out acid cleaning of the magnet element assembly, a desired oxide film can be formed with more sufficient accuracy.

## [Effect of the Invention]

[0029]

According to this invention, a rare earth permanent magnet which has sufficient corrosion resistance, and a manufacturing method for the same can be provided.

## [Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0030]

Hereafter, the suitable embodiment of this invention is described in detail, referring to drawings if needed. Among a drawing, to the same element, it supposes that identical codes are attached and the overlapping explanation is omitted. Especially physical relationship, such as four directions, shall be based on the physical relationship shown in a drawing, unless it refuses. The rate of a proportion of a drawing is not restricted to the ratio of a graphic display.

[0031]

Drawing 1 is a pattern perspective view showing one embodiment of the rare earth permanent magnet of this invention, and drawing 2 is the figure which expressed typically the section which appears when an I-I line cuts the rare earth permanent magnet of drawing 1. In a passage clear from drawing 1 and 2, the rare earth permanent magnet 1 of this embodiment comprises the magnet element assembly 3, the protective layer 5 which covers the whole surface of the magnet element assembly 3, and is formed, and the resin layer 7 which covers the whole surface of the protective layer 5, and is formed.

[0032]

(Magnet element assembly)

The magnet element assembly 3 is a permanent magnet containing a rare earth element. In this case, a rare earth element means the scandium (Sc) belonging to the 3rd fellows of the long period type periodic table, yttrium (Y), and a lanthanoids. To a lanthanoids, for example A lanthan (La), cerium (Ce), PURASEOJIUMU (Pr), neodymium (Nd), samarium (Sm), Europium (Eu), gadolinium (Gd), TERUBINIUMU (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), a thulium (Tm), an ytterbium (Yb), lutetium (Lu), etc. are contained.

[0033]

The thing made to contain as a component of the magnet element assembly 3 combining the above-mentioned rare earth element and transition elements other than a rare earth element can be illustrated. In this case, at least a kind of element chosen from the group which consists of Nd, Sm, Dy, Pr, Ho, and Tb as a rare earth element is preferred, It is more suitable if at least a kind of element chosen from the group which becomes these elements from La, Ce, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, and Y is contained further.

[0034]

As transition elements other than a rare earth element, iron (Fe), cobalt (Co), Titanium (Ti) and vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), At least a kind of element chosen from the

group which consists of nickel (nickel), copper (Cu), a zirconium (Zr), niobium (Nb), molybdenum (Mo), hafnium (Hf), tantalum (Ta), and tungsten (W) is preferred, and Fe and/or Co are more preferred.

[0035]

More specifically as a component of the magnet element assembly 3, the thing of a R-Fe-B system or a R-Co system can be illustrated. In the former component, the rare earth element which used Nd as the main ingredients as R is preferred, and the rare earth element which used Sm as the main ingredients as R is preferred in the latter component.

[0036]

Especially as a component of the magnet element assembly 3, the component of a R-Fe-B system is preferred. Such a material has a main phase of the crystal structure of a pyramidal quadratic system substantially, and has a rare earth rich phase with a high blending ratio of a rare earth element, and a \*\*\*\*\* phase with a high blending ratio of a boron atom into the grain boundary portion of this main phase. These rare earth rich phases and a \*\*\*\*\* phase are nonmagnetic phases which do not have magnetism, and 0.5-50 volume % content of such a nonmagnetic phase is usually done into magnet constitution material. The particle diameter of a main phase is usually about 1-100 micrometers.

[0037]

In the component of such a R-Fe-B system, it is desirable in the content of a rare earth element being 8-40atom%. When the content of a rare earth element is less than eight atom %, it is in the tendency for the crystal structure of a main phase to turn into the almost same crystal structure as alpha iron, and for holding power (iHc) to become small. On the other hand, if 40 atom % is exceeded, a rare earth rich phase will be formed too much, and it is in the tendency for a residual magnetic flux density (Br) to become small.

[0038]

The content of Fe is preferred in it being 42-90atom%. When a residual magnetic flux density becomes it small that the content of Fe is less than 42 atom % and 90 atom % is exceeded, it is in the tendency for holding power to become small. The content of B is preferred in it being 2-28atom%. When rhombohedron structure is it easy to be formed that the content of B is less than two atom %, and it is in the tendency for holding power to become small by this and 28 atom % is exceeded, a \*\*\*\*\* phase is formed too much and it is in the tendency for a residual magnetic flux density to become small by this.

[0039]

In the component mentioned above, a part of Fe in a R-Fe-B system may be replaced by Co. Thus, if a part of Fe is replaced by Co, temperature characteristics can be raised, without reducing magnetic properties. In this case, as for the amount of substitution of Co, it is desirable to consider it as the grade which does not become larger than the content of Fe.

When Co content exceeds a Fe content, it is in the tendency for the magnetic properties of the magnet element assembly 3 to fall.

[0040]

A part of B in the above-mentioned component may be replaced by elements, such as carbon (C), Lanthanum (La), sulfur (S), or copper (Cu). Thus, by replacing a part of B, manufacture of a magnet element assembly becomes easy, and also reduction of a manufacturing cost can be aimed at. At this time, as for the amount of substitution of these elements, it is desirable to consider it as the quantity which does not influence magnetic properties substantially, and it is preferred that below four atom % carries out to a composition atom total amount.

[0041]

It adds from a viewpoint of aiming at improvement in holding power, reduction of a manufacturing cost, etc. to the above-mentioned composition, Aluminum (aluminum), titanium (Ti), and vanadium (V), chromium (Cr), Manganese (Mn), bismuth (Bi), niobium (Nb), tantalum (Ta), Elements, such as molybdenum (Mo), tungsten (W), antimony (Sb), germanium (germanium), tin (Sn), a zirconium (Zr), nickel (nickel), silicon (Si), gallium (Ga), copper (Cu), and hafnium (Hf), may be added. Also as for these additions, it is preferred to consider it as the range which does not have on magnetic properties, and it is preferred that below ten atom % carries out to a composition atom total amount. In addition, as an ingredient mixed unescapable, oxygen (O), nitrogen (N), carbon (C), calcium (Ca), etc. can be considered, and these may be contained in the quantity below a three atom % grade to the composition atom total amount.

[0042]

The magnet element assembly 3 which has such composition can be manufactured with powder-metallurgy processing. In this method, the alloy which has a desired presentation first by publicly known alloy manufacturing processes, such as a casting process and the strip cast method, is produced. Next, after grinding this alloy so that it may become the particle diameter of 10-100 micrometers using coarse crushers, such as a jaw crusher, BURAUMMIRU, and a stamp mill, it is made to become the particle diameter of 0.5-5 micrometers with pulverizing mills, such as a jet mill and attritor. In this way, the obtained powder is fabricated by the pressure of  $0.5\text{--}5\text{t}/\text{cm}^2$  in the magnetic field which has the magnetic field intensity of 600 or more kA/m preferably.

[0043]

Then, after making the acquired Plastic solid sinter preferably for 0.5 to 10 hours at an inert gas atmosphere or vacuum Shimonaka, and 1000-1200 \*\*, it is quenched. Heat treatment of 1 to 5 hours is performed to this sintered compact at 500-900 \*\* among an inert gas atmosphere or a vacuum, the shape (practical use shape) of a request of a sintered compact is processed into it if needed, and the magnet element assembly 3 is obtained.

[0044]

Thus, to the obtained magnet element assembly 3, it is preferred that acid cleaning is given further. That is, it is preferred that acid cleaning is given to the surface of the magnet element assembly 3 in the preceding paragraph of heat treatment mentioned later.

[0045]

As acid used by acid cleaning, it is preferred to use nitric acid. When performing plating treatment to common steel materials, acid of non-oxidizing qualities, such as chloride and sulfuric acid, is used in many cases. However, if it processes like the magnet element assembly 3 in this embodiment using these acid when the magnet element assembly 3 contains a rare earth element, occlusion of the hydrogen generated with acid will be carried out to the surface of the magnet element assembly 3, an occlusion part will embrittle, and it will be generated by a lot of powdered non-melted objects. As for this powdered non-melted object, it is preferred not to make an acid cleaning treating solution contain acid of the non-oxidizing quality mentioned above in order to cause \*\*\*\*\*, the defect, and poor adhesion after a surface treatment. Therefore, it is preferred to use nitric acid which is acid of an oxidizing quality with little generating of hydrogen.

[0046]

It is preferred for the dissolved amount of the surface of the magnet element assembly 3 by such acid cleaning that not less than 5 micrometers shall be 10-15 micrometers preferably with average thickness from the surface. By removing thoroughly the surface deterioration layer and oxidizing zone by processing of the magnet element assembly 3, a desired oxide film can be formed with more sufficient accuracy by heat treatment mentioned later.

[0047]

1 N or less of nitric acid concentration of the treating solution used for acid cleaning is 0.5 N or less especially preferably. When nitric acid concentration is too high, there is a tendency for the dissolution rate of the magnet element assembly 3 to be very quick, for control of a dissolved amount to become difficult, especially for variation to become large in extensive processing like barrel processing, and for maintenance of the dimensional accuracy of a product to become difficult. When nitric acid concentration is too low, there is a tendency for dissolved amounts to run short. For this reason, as for nitric acid concentration, it is preferred to consider it as 1 N or less, and it is preferred to consider it as 0.5-0.05 N especially. The dissolved amount of Fe at the time of the end of processing shall be about 1-10 g/l.

[0048]

In order to remove thoroughly a little non-melted objects and a remains acid component from the surface of the magnet element assembly 3 which performed acid cleaning, it is preferred to carry out washing which uses an ultrasonic wave. As for this ultrasonic cleaning, it is preferred to carry out in pure water with very few chloride ions on the surface of the magnet element

assembly 3 made to generate rust. Same rinsing may be performed if needed in the above-mentioned ultrasonic-cleaning order and each process of acid cleaning.

[0049]

( Protective layer)

The protective layer 5 is provided with the following.

The first layer 5a that contains the element and oxygen of the magnet element assembly 3 origin, covers the magnet element assembly 3 and contains a rare earth element.

The first layer 5a concerned is covered and the content of a rare earth element is few second layer 5b from this first layer 5a.

Here, it shall mean that the content of the rare earth element in the second layer 5b is as smaller as "there is less content of a rare earth element than the first layer 5a" than the content of the rare earth element in the first layer 5a. "The content of a rare earth element" here is a rate (mass %) of the mass of the rare earth element contained in each class concerned to the gross mass of each class. The second layer 5b is preferred in the content (content) of a rare earth element being below half of the content (content) of the rare earth element in the first layer 5a, and especially its thing for which a rare earth element is not contained substantially is preferred. The element of the magnet element assembly 3 origin is a component of the magnet element assembly 3, transition elements other than a rare earth element and a rare earth element may be contained at least, and B, Bi, Si, aluminum, etc. may be contained further. applying the protective layer 5 on the magnet element assembly 3, or sticking \*\*\*\* -- etc. -- it is not what was carried out, but is magnet element assembly 3 the very thing's oxidizing, and changing, and consists of an element which appears on the magnet element assembly 3. Therefore, although the new metallic element which does not constitute a magnet element assembly is not contained in the protective layer 5, nonmetallic elements, such as oxygen and nitrogen, may be contained.

[0050]

The first layer 5a contains the element and oxygen of the magnet element assembly 3 origin including a rare earth element, and, more specifically, contains transition elements other than oxygen, a rare earth element, and a rare earth element. When the component of the magnet element assembly 3 is a thing of a R-Fe-B system, a transition element may use Fe as the main ingredients, and may contain Co etc. with the presentation of the component.

[0051]

Although the second layer 5b contains the element and oxygen of the magnet element assembly 3 origin, it does not contain a rare earth element substantially. More specifically, the second layer 5b contains transition elements other than oxygen and a rare earth element. When the component of the magnet element assembly 3 is a thing of a R-Fe-B system, a transition element may use Fe as the main ingredients, and may contain Co etc. with the

presentation of the component.

[0052]

The content of each component of the first layer 5a and the second layer 5b can be checked using publicly known component-analysis methods, such as EPMA (X-ray microanalyser method), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), AES (Auger electron spectroscopy), or EDS (energy dispersion type X-ray fluorescent spectroscopy).

[0053]

Here, the mode from which a rare earth element is not detected as a mode which does not contain a rare earth element substantially by EDS mentioned above can be considered.

[0054]

The protective layer 5 is formed by adjusting a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time, and heat-treating the magnet element assembly 3 in the oxidizing atmosphere containing a oxidizing gas, so that it may become the composition which the protective layer 5 mentioned above (heating) (protective layer formation process). It is preferred to adjust a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and three conditions of processing time in the case of this heat treatment.

[0055]

Here, especially if an oxidizing atmosphere is the atmosphere containing a oxidizing gas, it will not be limited, but it is an atmosphere by which oxidation of the atmosphere, oxygen environment (preferably oxygen tension adjustment atmosphere), a steam atmosphere (preferably steam part pressure adjustment atmosphere), etc. is promoted, for example. Oxygen, a steam, etc. are mentioned although not limited especially as a oxidizing gas. For example, the oxygen density of oxygen environment is 0.1% or more of atmosphere, and inactive gas lives together with oxygen in the atmosphere. Nitrogen is mentioned as this inactive gas. That is, there is atmosphere which consists of oxygen and inactive gas as a mode of oxygen environment. For example, a steam partial pressure is not less than 10-hPa atmosphere a steam atmosphere, and inactive gas lives together with the steam in the atmosphere. Nitrogen is mentioned as this inactive gas and there is atmosphere which consists of a steam and inactive gas as a mode of a steam atmosphere. It is desirable from the ability to form a protective layer more simply by making an oxidizing atmosphere into a steam atmosphere. As an oxidizing atmosphere, the atmosphere containing oxygen, a steam, and inactive gas is also mentioned.

[0056]

When adjusting the above-mentioned conditions, correlation with the composition of the protective layer 5 and at least one condition in a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and processing time is searched for first. Next, based on the correlation, a oxidizing gas partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing

time are adjusted in the case of heat treatment so that the protective layer 5 may serve as the above-mentioned specific composition.

[0057]

At this time, as for treatment temperature, it is preferred to be adjusted from the range of 200-550 \*\*, and it is more preferred to be adjusted from the range which is 250-500 \*\*. When treatment temperature exceeds the above-mentioned upper limit, it is in the tendency for magnetic properties to deteriorate, and there is a tendency it to become difficult to form the oxide film of the request by it being less than the above-mentioned lower limit.

[0058]

As for processing time, it is preferred to be adjusted from the range of 1 minute - 24 hours, and it is more preferred to be adjusted from the range of 5 minutes - 10 hours. When processing time exceeds the above-mentioned upper limit, there is a tendency for magnetic properties to deteriorate and there is a tendency it to become difficult to form a desired oxide film as it is less than another side and the above-mentioned lower limit.

[0059]

When an oxidizing atmosphere is a steam atmosphere, correlation with the composition of the protective layer 5, and a steam partial pressure, treatment temperature and processing time is searched for first. Next, based on the correlation, a steam partial pressure, treatment temperature, and at least one condition in processing time are adjusted in the case of heat treatment so that the protective layer 5 may serve as the above-mentioned specific composition.

[0060]

In this case, as for treatment temperature and processing time, it is preferred to be adjusted from within the limits mentioned above. As for a steam partial pressure, it is preferred to be adjusted from the range of 10-2000 hPa. It is in the tendency which cannot become the two-layer structure which the protective layer 5 mentioned above as a steam partial pressure is less than 10 hPa easily. On the other hand, when exceeding 2000 hPa, since it is high voltage, an equipment configuration becomes complicated, and also it is in the tendency for becoming easy to produce dew condensation etc. and workability to worsen.

[0061]

As for the total thickness of the first layer 5a and the second layer 5b, it is preferred that it is larger than 0.1 micrometer, and it is more preferred that it is 1 micrometers or more. The tendency which becomes difficult has formation of the protective layer which has two-layer structure as this total thickness is 0.1 micrometer or less. On the other hand, as for the total thickness of the first layer 5a and the second layer 5b, it is preferred that it is less than 20 micrometers, and it is more preferred that it is 5 micrometers or less. It is in the tendency for formation of an oxide film to become difficult for this total thickness to be not less than 20



micrometers, or for magnetic properties to fall.

[0062]

As for the thickness of the second layer 5b, it is preferred that it is not less than 5 nm. Since thickness becomes it thin that this thickness is less than 5 nm too much, there is a tendency which becomes insufficient [ the depressor effect of corrosion ].

[0063]

(Resin layer)

The resin layer 7 contains resin and is constituted. Although a synthetic resin or a natural resin may be sufficient as this resin (resin), a synthetic resin is preferred and thermosetting resin is more preferred. As such thermosetting resin, phenol resin, an epoxy resin, Urethane resin, silicone resin, melamine resin, epoxy melamine resin, thermosetting acrylics, polyimide resin, polyamide imide resin, polyparaxylylene resin, polyurea resin, epoxy silicone resin, acrylic silicone resin, etc. are mentioned. As thermoplastics, the polyvinyl resin which uses vinyl compounds, such as acrylic acid, ethylene, styrene, VCM/PVC, and vinyl acetate, as a raw material is mentioned. The resin layer 7 may contain metal particles, an oxide particle, a carbon particle, etc.

[0064]

Especially, the resin layer 7 is preferred in it being a layer containing phenol resin, an epoxy resin, epoxy silicone resin, or melamine resin. It is desirable in it being a layer especially included combining phenol resin, epoxy silicone resin or an epoxy resin, and melamine resin. Since it excels in corrosion resistance as compared with the silicone resin which does not denaturalize, silicone resin like epoxy silicone resin by which epoxy denaturation was carried out can be conveniently used like phenol resin etc.

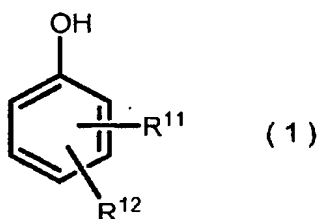
[0065]

As phenol resin which can form the resin layer 7, alkylphenol resin and alkyl polyhydric phenol resin are mentioned, for example, what was produced by hardening the monomer of alkylphenol and alkyl polyhydric phenol, oligomer, and these mixtures can be illustrated. After hardening, for example, makes the monomer etc. and formaldehyde which were mentioned above react and forms resol, it can be performed by the method of polymerizing the obtained resol, and the method of polymerizing urushiol and water.

[0066]

As alkylphenol or alkyl polyhydric phenol, the compound expressed with a following general formula (1) is mentioned.

[Formula 1]



[0067]

$R^{11}$  and  $R^{12}$  show hydroxyl or an alkyl group among a formula, and at least one side is an alkyl group among  $R^{11}$  and  $R^{12}$ . Especially, while having a hydroxy group in the ortho position of the hydroxy group in a formula, the alkyl polyhydric phenol which has an alkyl group in a meta position or the para position is preferred. As such alkyl polyhydric phenol, The ingredient generally contained in a Japanese lacquer paint is preferred, and, specifically, RAKKORU etc. which have a  $-C_{17}H_{31}$  group are mentioned to the urushiol which has a  $-C_{17}H_{25}$  group in a meta position, CHICHIORU which has a  $-C_{17}H_{33}$  group in the para position, or a meta position.

[0068]

Since above-mentioned alkylphenol or alkyl polyhydric phenol can act as a reducing agent, even if it is exposed to an elevated temperature in the case of hardening, the magnet element assembly 3 will be covered by strong reducing atmosphere, and can reduce substantially degradation of the magnet element assembly 3 by advance of oxidation.

[0069]

Although not restricted especially as an epoxy resin, epoxy compounds, such as a bisphenol type, a glycidyl ether type of polyol, a polyacid glycidyl ester type, a glycidyl amine type of polyamine, and an alicyclic epoxy type, are applicable, for example. As for an epoxy resin, it is preferred that a hardening agent which may stiffen the compound concerned is included further in addition to an epoxy compound mentioned above. As a hardening agent, they are mentioned by polyamine, an epoxy resin addition of polyamine, polyamide amines, polyamide resin, etc., and, for example specifically, Meta xylenediamine, isophoronediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, diaminodiphenylmethane, etc. can be illustrated.

[0070]

After melamine resin makes formaldehyde react to melamine (2,4,6-triamino 1,3,5-triazine) and obtains methylolmelamine, it is resin produced by hardening this. Although such melamine resin may form the resin layer 7 independently, it is more preferred to use for example, combining phenol resin and an epoxy resin which were mentioned above. Since melamine resin can form many structure of cross linkage into phenol resin or an epoxy resin, the resin

layer 7 included combining these becomes what was extremely excellent in heat resistance and intensity. As a result, the corrosion resistance of the rare earth permanent magnet 1 and heat resistance improve further.

[0071]

The resin layer 7 is formed using each resin mentioned above. For example, each resin mentioned above can be dissolved in an organic solvent, coating liquid for resin layer formation can be prepared, and the resin layer 7 can be formed by applying this coating liquid on the surface of the protective layer 5, and drying it (resin layer formation process).

[0072]

Here, although a coating method in particular at the time of forming the resin layer 7 is not limited, a dip coating method, a dip spin coat method, a spray coating method, etc. are mentioned. The resin layer 7 may be formed by applying once, may carry out multiple-times spreading and may form coating liquid for resin layer formation. When multiple-times spreading of the coating liquid is carried out and the resin layer 7 is formed, it is hard to produce a non-application portion.

[0073]

As a formation method of the resin layer 7, modified chemical vapor deposition (CVD method) is also applicable in addition to spreading mentioned above. Especially, a vapor deposition polymerization method which makes it polymerize at the same time it makes a monomer made to evaporate vapor-deposit on the surface of the protective layer 5, and forms the resin layer 7 is preferred. According to such a vapor deposition polymerization method, the good resin layer 7 of flattery nature to the shape of surface type of the protective layer 5 is formed, and it is in a tendency whose adhesion of the protective layer 5 and the resin layer 7 improves. As a result, a corrosion-resistant improved effect by the resin layer 7 becomes still better.

[0074]

When specifically forming the resin layer 7 which consists of polyparaxylylene, for example, First, a dimer of p-xylylene is prepared, this is introduced into an evaporation furnace, it is made to evaporate in 200 °C or less and 1 Torr or less, obtained gaseous p-xylylene is introduced into a cracking unit, and a pyrolysis is carried out by 700 °C or less and 0.5 Torr or less. Subsequently, it leads to a deposition chamber which has arranged the magnet element assembly 3 in which the protective layer 5 was formed in this decomposed gas, a polymerization of p-xylylene is produced at the same time it makes the surface of the protective layer 5 vapor-deposit under ordinary temperature and conditions of 0.01 - 0.2Torr, and the resin layer 7 which consists of polyparaxylylene is formed.

[0075]

As for thickness of the resin layer 7, 0.1-100 micrometers is preferred, and its 1-50 micrometers are more preferred.

[Example]

[0076]

Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to these examples.

[Manufacture of a rare earth permanent magnet]

[0077]

(Example 1)

With powder-metallurgy processing, the presentation produced the ingot which is 13.2Nd-1.5Dy-77.6Fe-1.6Co-6.1B (a number expresses atomic percent.), and carried out coarse grinding of this. Then, jet mill grinding by inactive gas was performed, and impalpable powder with a mean particle diameter of about 3.5 micrometers was obtained. It was filled up with the obtained impalpable powder in the metallic mold, and it was fabricated all over the magnetic field. Subsequently, heat treatment after sintering was performed in the vacuum, and the sintered compact was obtained. The magnet element assembly which cut down and processed the obtained sintered compact into the 35mmx19mmx6.5mm size and into which practical use shape was processed was obtained.

[0078]

Next, the obtained magnet element assembly was immersed for 2 minutes into 2% $\text{HNO}_3$  solution, and ultrasonic rinsing was performed after that.

[0079]

Heat treatment for 8 minutes was performed for the magnet element assembly which gave acid cleaning (acid treatment) as mentioned above at 400 °C among the oxygen-nitrogen mixed atmosphere of 70 hPa (7% of oxygen density) of oxygen tension, and the protective layer was formed.

[0080]

The rare earth permanent magnet which the protective layer formed on the surface of a magnet element assembly as mentioned above was flake-ized using the focused-ion-beam-working device, and the membrane structure near the surface was observed with the transmission electron microscope. JEM-3010 by JEOL Co., Ltd. was used for the transmission electron microscope. The photograph which expanded some electron microscope photographs of drawing 3 for the acquired electron microscope photograph to drawing 3 is shown in drawing 4.

[0081]

Drawing 3 and the layer most with black right-hand side in 4 are platinum-palladium membrane, and the white layer which adjoins the black layer is the second layer that does not contain neodymium among the protective layers of a rare earth permanent magnet. It was checked that the average thickness is 50 nm.

The gray layer (layer to which the color is becoming deep gradually toward a white boundary to the magnet element assembly side) which adjoins the second layer is the first layer containing neodymium, and it was checked that the average thickness is 1 micrometer. As shown also in drawing 3 and 4, forming the first layer on a magnet element assembly, and forming the second layer on the first layer was checked.

[0082]

The above-mentioned rare earth permanent magnet is flake-ized using a focused-ion-beam-working device, The membrane structure near the surface was observed with the transmission electron microscope (JEOL 3010 [JEM-J]), and the element contained in the first layer and second layer was analyzed using EDS (VoyagerIII made from NoraanInstruments). As a result, Nd, Fe, and O were detected as main ingredients from the first layer, Fe and O were detected from the second layer, and Nd was not detected.

[0083]

Thus, the paint of phenol resin was further applied to the rare earth permanent magnet in which the protective layer was formed with the dip spin coat, and it heated at 150 \*\* for 20 minutes. This process was repeated twice, about 3-micrometer resin layer was formed, and the rare earth permanent magnet of Example 1 was obtained.

[0084]

(Example 2)

The magnet element assembly which cut down and processed into the 30mmx19mmx6.5mm size the sintered compact obtained by producing a sintered compact like Example 1 and into which practical use shape was processed was obtained. Subsequently, it heat-treated by having given acid cleaning like Example 1, and the protective layer was formed. The obtained rare earth permanent magnet forms the first layer on a magnet element assembly. Forming the second layer on the first layer was checked.

[0085]

Thus, the paint of phenol resin was further applied to the rare earth permanent magnet in which the protective layer was formed by the spray coat, and it heated at 150 \*\* for 20 minutes. Thus, about 5-micrometer resin layer was formed and the rare earth permanent magnet of Example 2 was obtained.

[0086]

(Example 3)

The magnet element assembly which cut down and processed into the 20mmx10mmx2mm size the sintered compact obtained by producing a sintered compact like Example 1 and into which practical use shape was processed was obtained. Subsequently, it heat-treated by having given acid cleaning like Example 1, and the protective layer was formed. The obtained

rare earth permanent magnet forms the first layer on a magnet element assembly.  
Forming the second layer on the first layer was checked.

[0087]

Thus, the paint of the epoxy resin was further applied to the rare earth permanent magnet in which the protective layer was formed by the spray coat, and it heated on 150 \*\* and the heating conditions for 20 minutes. Thus, about 5-micrometer resin layer was formed and the rare earth permanent magnet of Example 3 was obtained.

[0088]

(Example 4)

The rare earth permanent magnet of Example 4 was obtained like Example 3 except having replaced with the paint of an epoxy resin and having used the paint of silicone resin.

[0089]

(Example 5)

While replacing with the paint of an epoxy resin and using the paint of polyimide resin, the rare earth permanent magnet of Example 5 was obtained like Example 3 except having made heating conditions into 250 \*\* and 20 minutes.

[0090]

(Example 6)

After obtaining the rare earth permanent magnet in which the protective layer was formed like Example 3, about 5-micrometer resin layer which performs a pyrolysis and vapor deposition polymerization to polymerize to this, and becomes it from a polyparaxylylene film about a monochrome RUPARA xylylene dimer was formed, and the rare earth permanent magnet of Example 6 was obtained.

[0091]

(Example 7)

First, like Example 1, the magnet element assembly was formed and acid cleaning was given to this. The magnet element assembly after the obtained acid cleaning was performed at 450 \*\* among a nitrogen atmosphere with a steam partial pressure of 475 hPa, it heat-treated on condition of for 10 minutes, and the protective layer was formed. As a result of observing the membrane structure near [ this protective layer was made to form in ] the surface of a magnet element assembly like Example 1, the first layer thickness was 3 micrometers and the second layer thickness was 100 nm.

[0092]

Subsequently, after applying the paint of phenol resin by a spray coat to the magnet element assembly which has this protective layer, heated at 150 \*\* for 20 minutes, about 5-micrometer resin layer was made to form, and the rare earth permanent magnet of Example 7 was

obtained.

[0093]

(Example 8)

It heat-treated on the conditions for 13 minutes at 7% of an oxygen density, and 350 \*\*, and the rare earth permanent magnet of Example 8 was obtained like Example 7 except having formed what has the first 0.9-micrometer-thick layer and the second 50-nm-thick layer as a protective layer.

[0094]

(Example 9)

It heat-treated on the conditions for 10 minutes at 0.5% of an oxygen density, and 410 \*\*, and the rare earth permanent magnet of Example 9 was obtained like Example 7 except having formed what has the first 1.5-micrometer-thick layer and the second 50-nm-thick layer as a protective layer.

[0095]

(Example 10)

It heat-treated on the conditions for 10 minutes at 21% of an oxygen density, and 410 \*\*, and the rare earth permanent magnet of Example 10 was obtained like Example 7 except having formed what has the first 2.1-micrometer-thick layer and the second 100-nm-thick layer as a protective layer.

[0096]

(Example 11)

It heat-treated on the conditions for 10 minutes at 7% of an oxygen density, and 500 \*\*, and the rare earth permanent magnet of Example 11 was obtained like Example 7 except having formed what has the first 5-micrometer-thick layer and the second 300-nm-thick layer as a protective layer.

[0097]

(Example 12)

It heat-treated on the conditions for 10 minutes at the oxygen density of 0.5%, the steam partial pressure of 74 hPa, and 390 \*\*, and the rare earth permanent magnet of Example 12 was obtained like Example 7 except having formed what has the first 1.7-micrometer-thick layer and the second 100-nm-thick layer as a protective layer.

[0098]

(Example 13)

It heat-treated on the conditions for 10 minutes at the oxygen density of 0.5%, the steam partial pressure of 12 hPa, and 390 \*\*, and the rare earth permanent magnet of Example 13 was obtained like Example 7 except having formed what has the first 1.4-micrometer-thick layer and the second 80-nm-thick layer as a protective layer.

[0099]

(Example 14)

It heat-treated on the conditions for 10 minutes at the steam partial pressure of 2000 hPa, and 400 \*\*, and the rare earth permanent magnet of Example 14 was obtained like Example 7 except having formed what has the first 1.8-micrometer-thick layer and the second 120-nm-thick layer as a protective layer.

[0100]

(Example 15)

First, like Example 1, the magnet element assembly was formed and acid cleaning was given to this. The magnet element assembly after the obtained acid cleaning was performed at 7% of an oxygen density, and 330 \*\*, it heat-treated on condition of for 10 minutes, and the protective layer was formed. The membrane structure near [ this protective layer was made to form in ] the surface of a magnet element assembly was analyzed by depth direction analysis by Auger electron spectroscopy (AES). SAM680 by the ULVAC phi company was used for Auger electron spectroscopy. The result checked that the second layer was formed by 16-nm Fukushima from the surface, and the first layer was formed in 0.4 micrometer of these second layer bottoms.

[0101]

Subsequently, after applying the paint of phenol resin by a spray coat to the magnet element assembly which has this protective layer, heated at 150 \*\* for 20 minutes, about 5-micrometer resin layer was made to form, and the rare earth permanent magnet of Example 15 was obtained.

[0102]

(Example 16)

It heat-treated on the conditions for 10 minutes at 21% of an oxygen density, and 290 \*\*, and the rare earth permanent magnet of Example 16 was obtained like Example 15 except having formed what has the first 1.1-micrometer-thick layer and the second 10-nm-thick layer as a protective layer.

[0103]

(Example 17)

It replaced with the paint of an epoxy resin and the rare earth permanent magnet of Example 17 was obtained like Example 3 except having used the paint of epoxy silicone resin.

[0104]

(Comparative example 1)

The magnet element assembly was produced like Example 1, acid cleaning by  $\text{HNO}_3$  solution was given 2%, and the rare earth permanent magnet of the comparative example 1 was obtained. To this magnet element assembly, the processing section was produced using the



focused-ion-beam-working device, and it observed with the scanning electron microscope (the Hitachi, Ltd. make, S-4700). The photograph which expanded some electron microscope photographs of drawing 5 for the acquired electron microscope photograph to drawing 5 is shown in drawing 6. In drawing 5 and 6, a white layer is the platinum-palladium membrane for analysis, and the magnet element assembly was checked by the white layer bottom.

[0105]

(Comparative example 2)

The magnet element assembly was produced like Example 1, and acid cleaning by  $\text{HNO}_3$  solution was given 2%. Next, it heat-treated like Example 1, the protective layer was formed, and the rare earth permanent magnet of the comparative example 2 was obtained. The rare earth permanent magnet of the comparative example 2 does not form the resin layer. The rare earth permanent magnet of the comparative example 2 was observed with the transmission electron microscope like Example 1. The result checked that the protective layer was constituted from the first layer of 1 micrometer of average thickness by the second layer [ of 50 nm of average thickness ], and second layer bottom at the outermost surface of a rare earth permanent magnet also by the rare earth permanent magnet of the comparative example 2.

[0106]

(Comparative example 3)

The magnet element assembly was produced like Example 1, and acid cleaning by  $\text{HNO}_3$  solution was given 2%. Next, without performing protective layer formation by heat treatment, the paint of phenol resin was applied by the spray coat, and it heated at 150 \*\* for 20 minutes. Thus, about 5-micrometer resin layer was formed and the rare earth permanent magnet of the comparative example 3 was obtained.

[0107]

(Neutral salt spray test)

Based on JIS K5600-7-1, the neutral salt spray test was done at 35 \*\* for 96 hours using 5% of salt water to the rare earth permanent magnet of Examples 1-17 and the comparative examples 1-3.

[0108]

First, when the rare earth permanent magnet magnetic flux of Examples 1-17 after a neutral salt spray test and the comparative examples 1-3 is measured, the magnetic flux fall in comparison with examination before is 0.4% in Example 1.

In the comparative example 1, it was 2.7%, and was 2.0% in the comparative example 2. The fall of magnetic flux was not seen in Examples 2-17 and the comparative example 3.

[0109]

The generation state of the rust of the rare earth permanent magnet of Examples 1-17 by a neutral salt spray test and the comparative examples 1-3 was compared.

[0110]

First, before the neutral salt spray test, rust was generated in neither of the rare earth permanent magnets. It is considered as an example, and the photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 1 is shown in drawing 9, and the photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 2 is shown for the photograph of the rare earth permanent magnet of Example 2 before a neutral salt spray test in drawing 11 at drawing 7, respectively.

[0111]

At the time of 24 hours, it is partial in generating of rust with Example 1 from the start of a neutral salt spray test, and is minor, and generating of rust was not seen in Example 2. On the other hand, in the comparative examples 1 and 2, rust had covered the whole magnet, and generating of rust was especially remarkable in the comparative example 1. From the start of a neutral salt spray test, the photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 1 is shown in drawing 10, and the photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 2 is shown for the photograph of the rare earth permanent magnet of Example 2 in the time of 24 hours in drawing 8 at drawing 12, respectively.

[0112]

The generation state of the rust of each rare earth permanent magnet was compared after 96-hour progress from the start of a neutral salt spray test. As a result, in the comparative examples 1 and 2, the layer of rust remained in the surface, without the ability to finish wiping off even if rust has occurred thickly and wipes off rust so that rust separates and falls from the magnet surface. On the other hand, in Example 1, although the rust into which resin layers, such as a magnetic corner, occurred and flowed from the imperfect portion covered like the half on the surface of a magnet, when it wiped off rust, the layer of rust was removed and it was checked that generating of rust is minor. When the section was checked, in the comparative example 2, rust had occurred by a thickness of about 50 micrometers from the magnet surface. On the other hand, in Example 1, rust was not observed in a section. Generating of rust was not seen in Example 2.

[0113]

As for neither, generating of rust was seen when the generation state of rust was similarly observed about the rare earth permanent magnet of Examples 3-17 and the comparative example 3.

[0114]

(Pressure cooker test)

The pressure cooker test was done to the rare earth permanent magnet of Examples 1-17 and the comparative example 3. The test condition was considered as neglect under the environment of 120 \*\*, 0.2MPa, and 100%RH for 100 hours. As a result, in neither of

Examples 1-17, an exterior change called generating of exfoliation of the resin layer by examination, bulging, and rust was accepted. On the other hand, at the rare earth permanent magnet of the comparative example 3, peeling of a resin layer was seen at the end after the examination.

[0115]

When change of the magnetic flux before and behind the examination of these rare earth permanent magnets was measured, each rare earth permanent magnet of Examples 1-17 had very small flux reversal, and the rare earth permanent magnet of the comparative example 3 had large magnetic flux degradation to it having been checked that the rare earth permanent magnet after an examination is also what is fully sufficient for practical use. The flux reversal by the rare earth permanent magnet of Examples 1-17 and the comparative example 3 is collectively shown in Table 1.

[0116]

[Table 1]

希土類磁石	磁束変化(%)
実施例1	磁束変化なし
実施例2	磁束変化なし
実施例3	-0.4
実施例4	-0.3
実施例5	-0.5
実施例6	-0.2
実施例7	磁束変化なし
実施例8	-0.1
実施例9	磁束変化なし
実施例10	-0.1
実施例11	-0.2
実施例12	磁束変化なし
実施例13	-0.1
実施例14	-0.1
実施例15	-0.1
実施例16	-0.1
実施例17	磁束変化なし
比較例3	-0.8

[Brief Description of the Drawings]

[0117]

[Drawing 1] It is an outline perspective view showing one embodiment of the rare earth permanent magnet of this invention.

[Drawing 2] It is an outline sectional view showing one embodiment of the rare earth permanent magnet of this invention.

[Drawing 3] It is an electron microscope photograph of the rare earth permanent magnet of Example 1.

[Drawing 4] It is the electron microscope photograph to which a part of drawing 3 was expanded.

[Drawing 5] It is an electron microscope photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 1.

[Drawing 6] It is the electron microscope photograph to which a part of drawing 5 was expanded.

[Drawing 7] It is a photograph of the rare earth permanent magnet of Example 2 before a neutral salt spray test.

[Drawing 8] It is a photograph of the rare earth permanent magnet of Example 2 in the time of 24 hours from the start of a neutral salt spray test.

[Drawing 9] It is a photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 1 before a neutral salt spray test.

[Drawing 10] It is a photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 1 in the time of 24 hours from the start of a neutral salt spray test.

[Drawing 11] It is a photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 2 before a neutral salt spray test.

[Drawing 12] It is a photograph of the rare earth permanent magnet of the comparative example 2 in the time of 24 hours from the start of a neutral salt spray test.

[Description of Notations]

[0118]

1 [ -- The first layer, 5b / -- The second layer, 7 / -- Resin layer. ] -- A rare earth permanent magnet, 3 -- A magnet element assembly, 5 -- A protective layer, 5a

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

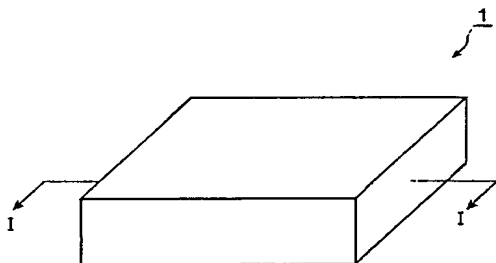
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

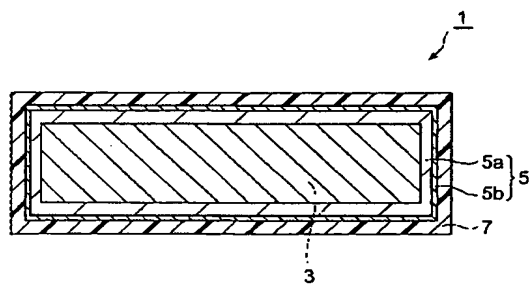
DRAWINGS

---

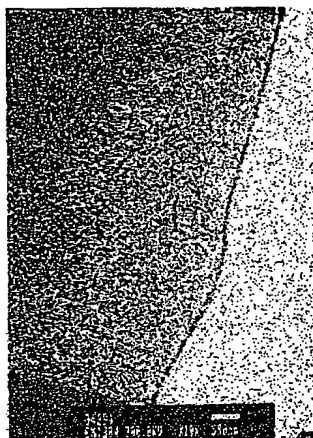
[Drawing 1]



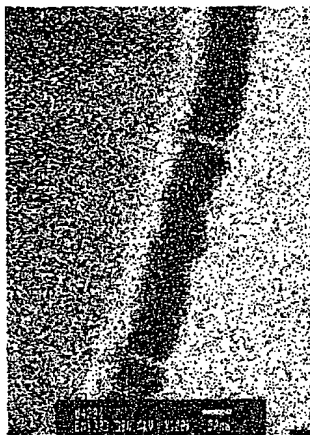
[Drawing 2]



[Drawing 3]

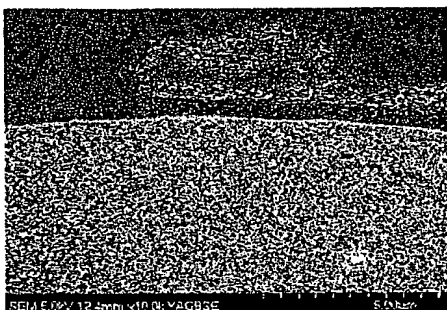


[Drawing 4]

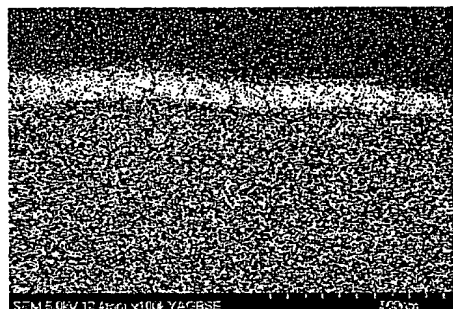


[Drawing 5]

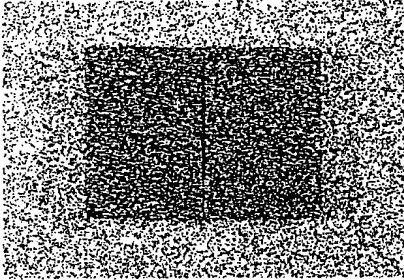




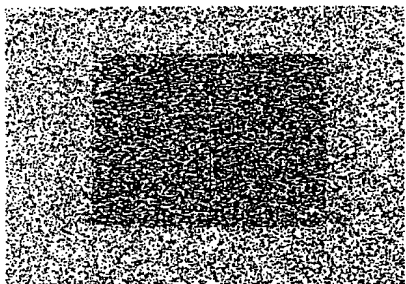
[Drawing 6]



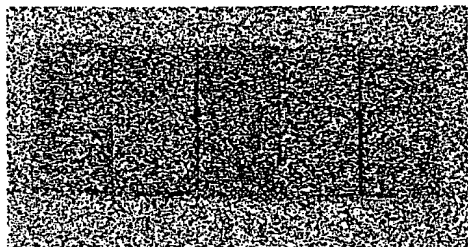
[Drawing 7]



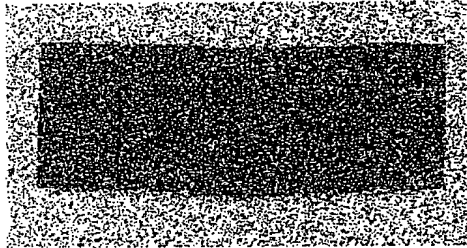
[Drawing 8]



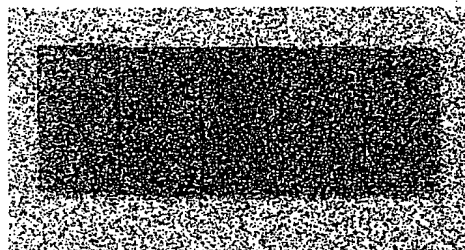
[Drawing 9]



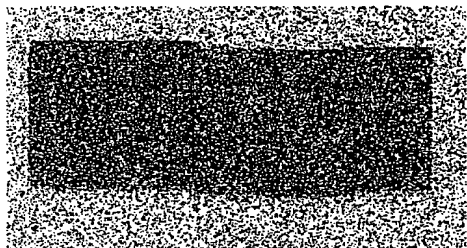
[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Drawing 12]



---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3911514号

(P3911514)

(45) 発行日 平成19年5月9日(2007.5.9)

(24) 登録日 平成19年2月2日(2007.2.2)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 F 41/02 (2006.01)  
 HO 1 F 1/053 (2006.01)  
 HO 1 F 7/02 (2006.01)  
 B 2 2 F 3/24 (2006.01)  
 C 2 2 C 19/07 (2006.01)

HO 1 F 41/02 G  
 HO 1 F 1/04 A  
 HO 1 F 7/02 E  
 HO 1 F 7/02 Z  
 B 2 2 F 3/24 J

請求項の数 11 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-166164 (P2005-166164)  
 (22) 出願日 平成17年6月6日(2005.6.6)  
 (65) 公開番号 特開2006-19721 (P2006-19721A)  
 (43) 公開日 平成18年1月19日(2006.1.19)  
 審査請求日 平成17年8月3日(2005.8.3)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-167693 (P2004-167693)  
 (32) 優先日 平成16年6月4日(2004.6.4)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003067  
 TDK株式会社  
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100092657  
 弁理士 寺崎 史朗  
 (74) 代理人 100129296  
 弁理士 青木 博昭  
 (72) 発明者 三輪 将史  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T  
 DK株式会社内  
 (72) 発明者 萩原 淳  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T  
 DK株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類磁石及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、

前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層、及び、前記第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を前記保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、前記磁石素体を熱処理し保護層を形成する保護層形成工程と、

前記保護層形成工程後の前記保護層の表面上に、樹脂を堆積させて樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、

を備えることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項 2】

前記樹脂層を、樹脂を含有する樹脂層形成用塗布液を塗布して乾燥させることにより形成することを特徴とする請求項 1 記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 3】

希土類元素を含有する磁石素体と、

当該磁石素体の表面上に形成され、酸素及び磁石素体由来の元素を含有し、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有する保護層と、

当該保護層の表面上に形成され、樹脂を含有する樹脂層と、

を備えることを特徴とする希土類磁石。

【請求項 4】

前記第二の層は、遷移元素及び酸素を含有することを特徴とする請求項 3 記載の希土類磁石。

【請求項 5】

前記磁石素体は、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含むものであり、

前記第一の層は、前記希土類元素、前記遷移元素及び酸素を含有し、

前記第二の層は、前記遷移元素及び酸素を含有することを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の希土類磁石。

【請求項 6】

前記磁石素体は、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含むものであり、

前記第一の層は、前記希土類元素、前記遷移元素及び酸素を主成分とし、

前記第二の層は、前記遷移元素及び酸素を主成分とすることを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれか一項に記載の希土類磁石。

【請求項 7】

前記第一の層における前記希土類元素、前記第一の層における前記遷移元素、及び、前記第二の層における前記遷移元素のうちの少なくとも 1 つの元素は、前記磁石素体の主相を構成する元素であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の希土類磁石。

【請求項 8】

前記第一の層における前記希土類元素、前記第一の層における前記遷移元素、及び、前記第二の層における前記遷移元素は、前記磁石素体の主相を構成する元素であることを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれか一項に記載の希土類磁石。

【請求項 9】

前記希土類元素がネオジムであることを特徴とする請求項 3 ～ 8 のいずれか一項に記載の希土類磁石。

【請求項 10】

前記樹脂が熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 3 ～ 9 のいずれか一項に記載の希土類磁石。

【請求項 11】

前記樹脂が、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ポリ尿素樹脂及びエポキシシリコン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする請求項 3 ～ 10 のいずれか一項に記載の希土類磁石。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類磁石及びその製造方法に関し、特に表面上に保護層が形成された希土類磁石に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、25 MGOe 以上の高エネルギー積を示す永久磁石として、いわゆる希土類磁石（R-Fe-B 系磁石；R はネオジム（Nd）などの希土類元素を示す。以下、同様。）が開発されている。このような希土類磁石としては、例えば、特許文献 1 では焼結により形成されるものが、また特許文献 2 では高速急冷により形成されるものが開示されている。

【0003】

この希土類磁石は高エネルギー積を示すものの、主成分として比較的容易に酸化される希土類元素及び鉄を含有するため耐食性が比較的低い。

【0004】

このような希土類磁石の耐食性を改善することを目的として、保護層を形成することが

10

20

30

40

50

提案されている。この中でも、特許文献3では、希土類磁石を酸化性雰囲気下にて200～500℃で加熱することで、保護層を形成することが提案されている。

【特許文献1】特開昭59-46008号公報

【特許文献2】特開昭60-9852号公報

【特許文献3】特開平5-226129号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記特許文献3においては、酸化性雰囲気下において特定の温度で保護層を形成することが提案されているが、かかる文献では保護層を形成する際の条件をどのように調整するのか具体的には開示されていない。そのため、希土類磁石を酸化性雰囲気下で熱処理した場合には、希土類磁石の腐食を防止するために満足な保護層は形成できず、耐蝕試験において粉ふきや重量減少が生じるという問題があった。

10

【0006】

そこで、本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、十分な耐食性を有する希土類磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、十分な耐食性を有する希土類磁石を得るために鋭意研究した結果、酸化性雰囲気下において希土類磁石を熱処理して保護層を形成する場合に、希土類磁石の表面上に形成する酸化膜の構成を指標とすることで、希土類磁石の過度の腐食を抑制できると共に上記課題が解決されることを見出し、さらに上記保護層上に樹脂層を設けることで耐食性がより向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0008】

すなわち、本発明は、希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層、及び、第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理し保護層を形成する保護層形成工程と、保護層形成工程後の保護層の表面上に、樹脂を堆積させて樹脂層を形成する樹脂層形成工程とを備えることを特徴とする希土類磁石の製造方法を提供することにある。

30

【0009】

上記本発明の希土類磁石の製造方法においては、樹脂層を、樹脂を含有する樹脂層形成用塗布液を塗布して乾燥させることが好ましい。

【0010】

また、上記本発明の希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理し保護層を形成する保護層形成工程と、保護層形成工程後の保護層の表面上に、樹脂を含有する樹脂層形成用塗布液を塗布して乾燥し、樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、を備えることを特徴としてもよい。

40

【0011】

本発明によれば、希土類磁石の表面上に形成する酸化膜の構成を指標とし、磁石素体を酸化性雰囲気下で熱処理する際の酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整することで、希土類磁石が腐食し易い酸化性雰囲気において過度の腐食の発生を抑制できると共に耐食性に優れる保護層が形成でき、さらに樹脂層を設ける

50

ことで、十分な耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。

【0012】

また、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、塩水噴霧試験における錆の発生が軽微であり、その試験に伴う磁気特性の劣化も十分に抑制されたものである。さらに、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、保護層が上述のように形成されていることから、その保護層表面は微小な結晶が析出して微小な凸凹形状が形成されていると考えられる。したがって、この凸凹形状によりアンカー効果が発現し、保護層と樹脂層との密着性が向上し、樹脂層の剥離や膨れが十分に抑制され、磁気特性の劣化も十分に抑制される。

【0013】

本発明の製造方法により得られる希土類磁石が十分な耐食性を有する理由について、本発明者らは以下のように推察する。

【0014】

すなわち、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、その構成元素として希土類元素を含有している。かかる希土類元素は、非常に酸化しやすく、酸性溶液中に溶出しやすい。本発明の希土類磁石は、保護層が磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い第一の層よりも希土類元素の含有量が少ない（実質的に含有しない）第二の層を有する。したがって、希土類磁石が、希土類元素の含有量が少ない第二の層により覆われていることで、保護層の安定性が向上し、耐食性が向上したと考えられる。また、上記特定の構成の保護層は緻密な構成を有しており、その結果、保護層の安定性が向上し、耐食性が向上したことも考えられる。加えて、本発明の希土類磁石は、その表面が樹脂層により被覆されていることから、希土類磁石を構成する金属と外部に存在する水蒸気、酸素等の酸化性物質との接触を抑制することができ、耐食性がさらに向上したと考えられる。

【0015】

なお、樹脂層に含有される樹脂としては、高温環境（例えば、150℃以上）においても所望の特性を発揮できることから、熱硬化性樹脂が好ましい。なかでも、樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ポリ尿素樹脂及びエポキシシリコン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂が好ましい。

【0016】

このように本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、十分な耐食性を有することから、自動車や産業機械等の部品としての用途に好適であり、特にハイブリッド自動車用のモーターとしての用途に好適である。

【0017】

このようにして本発明の製造方法により得られた希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層と、当該保護層の表面上に形成され、樹脂を含有する樹脂層とを備え、保護層が、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、上記磁石素体を熱処理することで形成されたものである。

【0020】

また、本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成され、酸素及び磁石素体由来の元素を含有し、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有する保護層と、当該保護層の表面上に形成され、樹脂を含有する樹脂層とを備えることを特徴としてもよい。

本発明の希土類磁石は十分な耐食性を有するものであり、かかる希土類磁石における保護層の膜厚は均一であり、寸法精度に優れている。また、本発明の希土類磁石は、上記特

10

20

30

40

50

定の保護層及び樹脂層が形成されていることから、製造時及び使用時における性能の劣化が抑制され、製造された磁石の信頼性を向上させることが可能となる。

【0021】

さらに、上記本発明の希土類磁石における第二の層は、遷移元素及び酸素を含有することが好ましい。より具体的には、磁石素体が、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、第一の層が、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、第二の層が、酸素及び希土類元素以外の遷移元素を含有することが好ましい。特に、磁石素体は、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含むものであり、第一の層が、希土類元素、遷移元素及び酸素を主成分とし、第二の層は、遷移元素及び酸素を主成分とすると好ましい。ここで、「主成分」とは、これを構成している各成分の合計質量が90質量%以上を占める場合をいうものとする。

10

【0022】

このような希土類磁石において、第一の層における希土類元素、第一の層における遷移元素、及び、第二の層における遷移元素のうちの少なくとも1つの元素、より好ましくは全ての元素が、磁石素体の主相を構成する元素であるとより好ましい。このような本発明の希土類磁石においては、希土類元素がネオジムであると好ましく、第二の層がネオジムを実質的に含有しないことがより好ましい。さらに、かかる希土類元素以外の遷移元素としては、鉄及び／又はコバルトが好ましい。

【0023】

またさらに、樹脂層を構成する樹脂は、熱硬化性樹脂が好ましく、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ポリ尿素樹脂及びエポキシシリコン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂であるとより好ましい。

20

【0024】

さらにまた、本発明の希土類磁石においては、第一の層と第二の層との総膜厚（第一の層の膜厚と第二の層の膜厚との合計）が、0.1～20 $\mu$ mであることが好ましく、0.1～5 $\mu$ mであることがより好ましい。

【0025】

上述したように、本発明の製造方法により得られる希土類磁石における保護層は、上記特定の構成となるように、酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理して形成される。

30

【0026】

上記本発明の希土類磁石の製造方法によれば、非常に簡易に且つ低コストで保護層を形成することができ、さらに均一な膜厚の保護層を形成でき、寸法精度に優れる希土類磁石を製造することができる。

【0027】

また、上記本発明の希土類磁石の製造方法においては、熱処理の際に、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間を調整して磁石素体を熱処理することが好ましい。上記3つの条件を調整することで、より容易で、確実に十分な耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。

【0028】

また、上記本発明の希土類磁石の製造方法においては、磁石素体を、熱処理の前段において酸洗浄することが好ましい。上述した熱処理の前段において、磁石素体を酸洗浄しておくことで、磁石素体の製造時又は製造後に磁石素体表面上に形成する加工による変質層や酸化層を除去できることから、所望の酸化膜をより精度よく形成することができる。

40

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、十分な耐食性を有する希土類磁石及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

50

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

#### 【0031】

図1は、本発明の希土類磁石の一実施形態を示す模式斜視図であり、図2は図1の希土類磁石をI-I線により切断した際に現れる断面を模式的に表した図である。図1、2から明らかなとおり、本実施形態の希土類磁石1は磁石素体3と、その磁石素体3の表面の全体を被覆して形成される保護層5と、その保護層5の表面全体を被覆して形成される樹脂層7とから構成されるものである。

10

#### 【0032】

##### (磁石素体)

磁石素体3は、希土類元素を含有する永久磁石である。この場合、希土類元素とは、長周期型周期表の第3族に属するスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)及びランタノイド元素のことをいう。なお、ランタノイド元素には、例えば、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビニウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)等が含まれる。

#### 【0033】

磁石素体3の構成材料としては、上記希土類元素と、希土類元素以外の遷移元素とを組み合わせさせて含有させたものが例示できる。この場合、希土類元素としては、Nd、Sm、Dy、Pr、Ho及びTbからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が好ましく、これらの元素にLa、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb及びYからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を更に含有したものであるとより好適である。

20

#### 【0034】

また、希土類元素以外の遷移元素としては、鉄(Fe)、コバルト(Co)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)及びタングステン(W)からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が好ましく、Fe及び/又はCoがより好ましい。

30

#### 【0035】

より具体的には、磁石素体3の構成材料としては、R-Fe-B系やR-Co系のものが例示できる。前者の構成材料においては、RとしてはNdを主成分とした希土類元素が好ましく、また後者の構成材料においては、RとしてはSmを主成分とした希土類元素が好ましい。

#### 【0036】

磁石素体3の構成材料としては、特に、R-Fe-B系の構成材料が好ましい。このような材料は実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有しており、また、この主相の粒界部分に希土類元素の配合割合が高い希土類リッチ相、及びホウ素原子の配合割合が高いホウ素リッチ相を有している。これらの希土類リッチ相及びホウ素リッチ相は磁性を有していない非磁性相であり、このような非磁性相は通常、磁石構成材料中に0.5~50体積%含有されている。また、主相の粒径は、通常1~100 $\mu$ m程度である。

40

#### 【0037】

このようなR-Fe-B系の構成材料においては、希土類元素の含有量が8~40原子%であると好ましい。希土類元素の含有量が8原子%未満である場合、主相の結晶構造が $\alpha$ 鉄とほぼ同じ結晶構造となり、保持力(iHc)が小さくなる傾向にある。一方、40原子%を超えると希土類リッチ相が過度に形成されてしまい、残留磁束密度(Br)が小さくなる傾向にある。

#### 【0038】

50

また、Feの含有量は42～90原子%であると好ましい。Feの含有量が42原子%未満であると残留磁束密度が小さくなり、また、90原子%を超えると保持力が小さくなる傾向にある。さらに、Bの含有量は2～28原子%であると好ましい。Bの含有量が2原子%未満であると菱面体構造が形成されやすく、これにより保持力が小さくなる傾向にあり、また28原子%を超えると、ホウ素リッチ相が過度に形成されて、これにより残留磁束密度が小さくなる傾向にある。

#### 【0039】

上述した構成材料においては、R-Fe-B系におけるFeの一部が、Coで置換されていてもよい。このようにFeの一部をCoで置換すると、磁気特性を低下させることなく温度特性を向上させることができる。この場合、Coの置換量は、Feの含有量よりも大きくならない程度とすることが望ましい。Co含有量がFe含有量を超えると、磁石素体3の磁気特性が低下する傾向にある。

10

#### 【0040】

また上記構成材料におけるBの一部は、炭素(C)、リン(P)、硫黄(S)又は銅(Cu)等の元素により置換されていてもよい。このようにBの一部を置換することによって、磁石素体の製造が容易となるほか、製造コストの低減も図れるようになる。このとき、これらの元素の置換量は、磁気特性に実質的に影響しない量とすることが望ましく、構成原子総量に対して4原子%以下とすることが好ましい。

#### 【0041】

さらに、保持力の向上や製造コストの低減等を図る観点から、上記構成に加え、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ビスマス(Bi)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、ジルコニウム(Zr)、ニッケル(Ni)、ケイ素(Si)、ガリウム(Ga)、銅(Cu)、ハフニウム(Hf)等の元素を添加してもよい。これらの添加量も磁気特性に影響を及ぼさない範囲とすることが好ましく、構成原子総量に対して10原子%以下とすることが好ましい。また、その他、不可避免的に混入する成分としては、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)、カルシウム(Ca)等が考えられ、これらは構成原子総量に対して3原子%程度以下の量で含有されていても構わない。

20

#### 【0042】

このような構成を有する磁石素体3は、粉末冶金法によって製造することができる。この方法においては、まず鑄造法やストリップキャスト法等の公知の合金製造プロセスにより所望の組成を有する合金を作製する。次に、この合金をジョークラッシャー、ブラウンミル、スタンプミル等の粗粉碎機を用いて10～100 $\mu$ mの粒径となるように粉碎した後、更にジェットミル、アトライター等の微粉碎機により0.5～5 $\mu$ mの粒径となるようにする。こうして得られた粉末を、好ましくは600kA/m以上の磁場強度を有する磁場のなかで、0.5～5t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形する。

30

#### 【0043】

その後、得られた成形体を、好ましくは不活性ガス雰囲気又は真空中中、1000～1200℃で0.5～10時間焼結させた後に急冷する。さらに、この焼結体に、不活性ガス雰囲気又は真空中、500～900℃で1～5時間の熱処理を施し、必要に応じて焼結体を所望の形状(実用形状)に加工して、磁石素体3を得る。

40

#### 【0044】

このようにして得られた磁石素体3には、さらに酸洗浄が施されることが好ましい。すなわち、後述する熱処理の前段において磁石素体3の表面に対して酸洗浄が施されることが好ましい。

#### 【0045】

酸洗浄で使用する酸としては、硝酸を用いることが好ましい。一般の鋼材にメッキ処理を施す場合、塩酸、硫酸等の非酸化性の酸が用いられることが多い。しかし、本実施形態での磁石素体3のように、磁石素体3が希土類元素を含む場合には、これらの酸を用いて

50

処理を行うと、酸により発生する水素が磁石素体 3 の表面に吸蔵され、吸蔵部位が脆化して多量の粉状未溶解物が発生する。この粉状未溶解物は、表面処理後の面粗れ、欠陥および密着不良を引き起こすため、上述した非酸化性の酸を酸洗浄処理液に含有させないことが好ましい。したがって、水素の発生が少ない酸化性の酸である硝酸を用いることが好ましい。

#### 【0046】

このような酸洗浄による磁石素体 3 の表面の溶解量は、表面から平均厚みで  $5\ \mu\text{m}$  以上、好ましくは  $10\sim15\ \mu\text{m}$  とするのが好適である。磁石素体 3 の表面の加工による変質層や酸化層を完全に除去することで、後述する熱処理により、所望の酸化膜をより精度よく形成することができる。

10

#### 【0047】

酸洗浄に用いられる処理液の硝酸濃度は、好ましくは 1 規定以下、特に好ましくは 0.5 規定以下である。硝酸濃度が高すぎると、磁石素体 3 の溶解速度が極めて速く、溶解量の制御が困難となり、特にバレル処理のような大量処理ではバラツキが大きくなり、製品の寸法精度の維持が困難となる傾向がある。また、硝酸濃度が低すぎると、溶解量が不足する傾向がある。このため、硝酸濃度は 1 規定以下とすることが好ましく、特に 0.5～0.05 規定とすることが好ましい。また、処理終了時の Fe の溶解量は、 $1\sim10\ \text{g/l}$  程度とする。

#### 【0048】

酸洗浄を行った磁石素体 3 の表面から少量の未溶解物、残留酸成分を完全に除去するため、超音波を使用した洗浄を実施することが好ましい。この超音波洗浄は、磁石素体 3 の表面に錆を発生させる塩素イオンが極めて少ない純水中で行うのが好ましい。また、上記超音波洗浄の前後、及び酸洗浄の各過程で必要に応じて同様な水洗を行ってもよい。

20

#### 【0049】

##### (保護層)

保護層 5 は、磁石素体 3 由来の元素及び酸素を含有し、磁石素体 3 を覆い希土類元素を含有する第一の層 5 a と、当該第一の層 5 a を覆い、この第一の層 5 a よりも希土類元素の含有量が少ない第二の層 5 b とを有する。ここで、「第一の層 5 a よりも希土類元素の含有量が少ない」とは、第一の層 5 a 中の希土類元素の含有率よりも第二の層 5 b 中の希土類元素の含有率が小さいことを意味するものとする。ここでいう「希土類元素の含有量」とは、各層の総質量に対する当該各層に含まれる希土類元素の質量の割合（質量％）である。第二の層 5 b は、希土類元素の含有量（含有率）が、第一の層 5 a における希土類元素の含有量（含有率）の半分以下であると好ましく、希土類元素を実質的に含有しないことが特に好ましい。また、磁石素体 3 由来の元素とは、磁石素体 3 の構成材料であり、少なくとも希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素が含まれ、さらに B、Bi、Si、Al などが含まれる場合がある。保護層 5 は、磁石素体 3 上に塗ったり貼ったりなどしたものではなく、磁石素体 3 自体が酸化するなどして変化することで、磁石素体 3 上に現れる元素からなる。そのため、保護層 5 には磁石素体を構成しない新たな金属元素は含まれないが、酸素、窒素などの非金属元素が含まれる場合がある。

30

#### 【0050】

第一の層 5 a は、希土類元素を始めとする磁石素体 3 由来の元素及び酸素を含有し、より具体的には、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有する。磁石素体 3 の構成材料が R-Fe-B 系のものである場合には、遷移元素は Fe を主成分とするものであり、その構成材料の組成により Co などを含んでいてもよい。

40

#### 【0051】

また、第二の層 5 b は、磁石素体 3 由来の元素及び酸素を含有するが、希土類元素を実質的に含有しない。より具体的には、第二の層 5 b は、酸素及び希土類元素以外の遷移元素を含有する。磁石素体 3 の構成材料が R-Fe-B 系のものである場合には、遷移元素は Fe を主成分とするものであり、その構成材料の組成により Co などを含んでいてもよい。

50



## 【0052】

第一の層5a及び第二の層5bの各構成材料の含有量は、EPMA（X線マイクロアナライザー法）、XPS（X線光電子分光法）、AES（オージェ電子分光法）又はEDS（エネルギー分散型蛍光X線分光法）等の公知の組成分析法を用いて確認することができる。

## 【0053】

ここで、希土類元素を実質的に含有しない態様としては、上述したEDSにより希土類元素が検出されない態様が考えられる。

## 【0054】

保護層5は、酸化性ガスを含む酸化性雰囲気中で、保護層5が上述した構成となるように、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体3を熱処理（加熱）することで形成される（保護層形成工程）。なお、かかる熱処理の際には、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間の3つの条件を調整することが好ましい。

10

## 【0055】

ここで、酸化性雰囲気とは、酸化性ガスを含む雰囲気であれば特に限定されないが、例えば、大気、酸素雰囲気（好ましくは酸素分圧調整雰囲気）、水蒸気雰囲気（好ましくは水蒸気分圧調整雰囲気）等の酸化が促進される雰囲気である。また、酸化性ガスとしては、特に限定されないが、酸素、水蒸気等が挙げられる。例えば、酸素雰囲気とは、酸素濃度が0.1%以上の雰囲気であり、その雰囲気には、酸素と共に不活性ガスが共存している。かかる不活性ガスとしては窒素が挙げられる。つまり、酸素雰囲気の態様としては酸素と不活性ガスとからなる雰囲気がある。また、例えば、水蒸気雰囲気とは水蒸気分圧が10hPa以上の雰囲気であり、その雰囲気には、水蒸気と共に不活性ガスが共存している。かかる不活性ガスとしては窒素が挙げられ、水蒸気雰囲気の態様としては水蒸気と不活性ガスとからなる雰囲気がある。酸化性雰囲気を水蒸気雰囲気とすることで、より簡易に保護層を形成することができることから好ましい。さらに、酸化性雰囲気としては、酸素、水蒸気及び不活性ガスを含む雰囲気も挙げられる。

20

## 【0056】

上記条件を調整する際には、先ず、保護層5の構成と、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件との相関を求める。次に、その相関に基づき、保護層5が、上記特定の構成となるように、熱処理の際に、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整する。

30

## 【0057】

このとき、処理温度は、200～550℃の範囲から調整されることが好ましく、250～500℃の範囲から調整されることがより好ましい。処理温度が上記上限値を超えると磁気特性が劣化する傾向にあり、上記下限値未満であると所望の酸化膜を形成することが困難となる傾向がある。

## 【0058】

また、処理時間は、1分～24時間の範囲から調整されることが好ましく、5分～10時間の範囲から調整されることがより好ましい。処理時間が上記上限値を超えると、磁気特性が劣化する傾向があり、他方、上記下限値未満であると、所望の酸化膜を形成することが困難となる傾向がある。

40

## 【0059】

また、酸化性雰囲気が水蒸気雰囲気である場合には、先ず、保護層5の構成と、水蒸気分圧、処理温度及び処理時間との相関を求める。次に、その相関に基づき、保護層5が、上記特定の構成となるように、熱処理の際に、水蒸気分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整する。

## 【0060】

この場合、処理温度及び処理時間は、上述した範囲内から調整されることが好ましい。また、水蒸気分圧は、10～2000hPaの範囲から調整されることが好ましい。水蒸

50

気分圧が10hPa未満であると、保護層5が上述したような2層構造になり難い傾向にある。一方、2000hPaを超える場合は、高圧であるため装置構成が複雑となるほか、結露等が生じ易くなる等、作業性が悪くなる傾向にある。

#### 【0061】

また、第一の層5aと第二の層5bとの総膜厚は、0.1μmよりも大きいことが好ましく、1μm以上であることがより好ましい。この総膜厚が0.1μm以下であると2層構造を有する保護層の形成が困難となる傾向にある。一方、第一の層5aと第二の層5bとの総膜厚は、20μm未満であることが好ましく、5μm以下であることがより好ましい。この総膜厚が20μm以上であると、酸化膜の形成が困難となったり、磁気特性が低下したりする傾向にある。

10

#### 【0062】

また、第二の層5bの膜厚は、5nm以上であることが好ましい。この膜厚が5nm未満であると、膜厚が薄くなり過ぎるため、腐食の抑制効果が不十分となる傾向がある。

#### 【0063】

(樹脂層)

樹脂層7は、樹脂を含有して構成される。かかる樹脂(resin)としては合成樹脂でも天然樹脂でもよいが、合成樹脂が好ましく、熱硬化性樹脂がより好ましい。このような熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、エポキシメラミン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ポリ尿素樹脂、エポキシシリコン樹脂、アクリルシリコン樹脂等が挙げられる。また、熱可塑性樹脂としては、アクリル酸、エチレン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物を原料とするビニル樹脂が挙げられる。また、樹脂層7は、金属粒子、酸化物粒子、炭素粒子等を含有していてもよい。

20

#### 【0064】

なかでも、樹脂層7は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシシリコン樹脂又はメラミン樹脂を含む層であると好ましい。特に、フェノール樹脂、エポキシシリコン樹脂又はエポキシ樹脂と、メラミン樹脂とを組み合わせる層であると好ましい。エポキシシリコン樹脂のようなエポキシ変性されたシリコン樹脂は、変性されないシリコン樹脂に比して耐食性に優れているため、フェノール樹脂等と同様に好適に用いることができる。

30

#### 【0065】

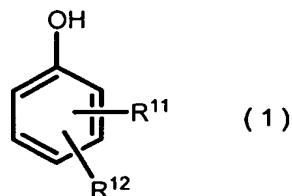
樹脂層7を形成し得るフェノール樹脂としては、アルキルフェノール樹脂やアルキル多価フェノール樹脂が挙げられ、例えば、アルキルフェノール、アルキル多価フェノールのモノマー、オリゴマーやこれらの混合物を硬化して得られたものが例示できる。硬化は、例えば、上述したモノマー等とホルムアルデヒドとを反応させてレゾールを形成した後、得られたレゾールを重合する方法や、ウルシオールと水とを重合する方法により行うことができる。

#### 【0066】

アルキルフェノール又はアルキル多価フェノールとしては、下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

40

#### 【化1】



#### 【0067】

50

式中、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  はヒドロキシル基又はアルキル基を示し、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  のうち少なくとも一方はアルキル基である。なかでも、式中のヒドロキシ基のオルト位にヒドロキシ基を有するとともに、メタ位又はパラ位にアルキル基を有するアルキル多価フェノールが好ましい。このようなアルキル多価フェノールとしては、一般にうるし塗料に含まれる成分が好適であり、具体的には、メタ位に  $-C_{17}H_{25}$  基を有するウルシオール、パラ位に  $-C_{17}H_{33}$  基を有するチチオール又はメタ位に  $-C_{17}H_{31}$  基を有するラッコール等が挙げられる。

#### 【0068】

上記のアルキルフェノール又はアルキル多価フェノールは、還元剤として作用することができるため、硬化の際に高温に晒されたとしても、磁石素体3は強い還元雰囲気で覆われることとなり、酸化の進行による磁石素体3の劣化を大幅に低減することができる。

10

#### 【0069】

また、エポキシ樹脂としては、特に制限されないが、例えば、ビスフェノール型、ポリオールのグリシジルエーテル型、ポリアシッドのグリシジルエステル型、ポリアミンのグリシジリアミン型、脂環式エポキシ型等のエポキシ化合物が適用できる。また、エポキシ樹脂は、上述したエポキシ化合物に加え、当該化合物を硬化させ得る硬化剤を更に含むことが好ましい。硬化剤としては、例えば、ポリアミン類、ポリアミンのエポキシ樹脂付加物、ポリアミドアミン類、ポリアミド樹脂等が挙げられ、具体的には、メタキシレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン等が例示できる。

20

#### 【0070】

さらに、メラミン樹脂は、メラミン(2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン)とホルムアルデヒドを反応させてメチロールメラミンを得た後、これを硬化して得られる樹脂である。このようなメラミン樹脂は、単独で樹脂層7を形成してもよいが、例えば、上述したフェノール樹脂やエポキシ樹脂と組み合わせて用いることがより好ましい。メラミン樹脂は、フェノール樹脂やエポキシ樹脂中に多くの架橋構造を形成することができることから、これらを組み合わせて含む樹脂層7は、耐熱性及び強度に極めて優れたものとなる。その結果、希土類磁石1の耐食性、耐熱性が一層向上する。

#### 【0071】

樹脂層7は、上述した各樹脂を用いて形成される。例えば、上述した各樹脂を有機溶剤に溶解させて樹脂層形成用塗布液を調製し、かかる塗布液を保護層5の表面上に塗布して乾燥させることで樹脂層7を形成することができる(樹脂層形成工程)。

30

#### 【0072】

ここで、樹脂層7を形成する際の塗布方法は特に限定されないが、ディップコート法、ディップスピンコート法、スプレーコート法等が挙げられる。また、樹脂層7は、樹脂層形成用塗布液を1回塗布することで形成してもよく、複数回塗布して形成してもよい。なお、樹脂層7を塗布液を複数回塗布して形成した場合には、未塗布部分が生じにくい。

#### 【0073】

また、樹脂層7の形成方法としては、上述した塗布以外に、化学的気相堆積法(CVD法)を適用することもできる。なかでも、気化させた単量体を保護層5の表面上に蒸着させると同時に重合させて樹脂層7を形成する蒸着重合法が好ましい。このような蒸着重合法によれば、保護層5の表面形状に対する追従性の良い樹脂層7が形成され、保護層5と樹脂層7との密着性が向上する傾向にある。その結果、樹脂層7による耐食性の向上効果が更に良好となる。

40

#### 【0074】

具体的には、例えば、ポリパラキシリレンからなる樹脂層7を形成する場合は、まず、p-キシリレンの二量体を準備し、これを蒸発炉中に導入して200℃以下、1 Torr以下で蒸発させ、得られたガス状のp-キシリレンを分解炉に導入して700℃以下、0.5 Torr以下で熱分解させる。次いで、この分解されたガスを、保護層5が形成された磁石素体3を配置した蒸着室に導いて、常温、0.01~0.2 Torrの条件下で保

50

護層 5 の表面に蒸着させると同時に p-キシリレンの重合を生じさせ、ポリパラキシリレンからなる樹脂層 7 を形成する。

【0075】

さらに、樹脂層 7 の膜厚は、0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$  が好ましく、1 ~ 50  $\mu\text{m}$  がより好ましい。

【実施例】

【0076】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔希土類磁石の製造〕

10

【0077】

(実施例 1)

粉末冶金法により、組成が 13.2Nd-1.5Dy-77.6Fe-1.6Co-6.1B (数字は原子百分率を表す。) である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約 3.5  $\mu\text{m}$  の微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を 35mm × 19mm × 6.5mm の寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。

【0078】

次に、得られた磁石素体を 2% HNO<sub>3</sub> 水溶液中に 2 分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。

20

【0079】

上記のように酸洗浄 (酸処理) を施した磁石素体を、酸素分圧 70hPa (酸素濃度 7%) の酸素-窒素混合雰囲気中、400℃ で 8 分間の熱処理を行い、保護層を形成した。

【0080】

上記のようにして磁石素体の表面上に保護層が形成した希土類磁石を、集束イオンビーム加工装置を用いて薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡で観察した。なお、透過型電子顕微鏡には、日本電子社製の JEM-3010 を使用した。得られた電子顕微鏡写真を図 3 に、図 3 の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図 4 に示す。

【0081】

30

図 3 及び 4 において一番右側の黒色の層は白金-パラジウム膜であり、その黒色の層に隣接する白色の層は、希土類磁石の保護層のうちネオジムを含有しない第二の層であり、その平均膜厚は 50nm であることが確認された。また、第二の層に隣接する灰色の層 (白色の境界から磁石素体側に向かって徐々に色が濃くなっている層) はネオジムの含有する第一の層であり、その平均膜厚は 1  $\mu\text{m}$  であることが確認された。なお、図 3 及び 4 からわかるように、第一の層は磁石素体上に形成しており、第二の層は第一の層上に形成していることが確認された。

【0082】

さらに、上記希土類磁石を集束イオンビーム加工装置を用い薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡 (日本電子製の JEM-3010) で観察し、第一の層及び第二の層に含まれる元素を、EDS (Noraan Instruments 社製の Voyager III) を用いて分析した。その結果、第一の層からは主な成分として Nd, Fe, O が検出され、第二の層からは Fe, O が検出され、Nd は検出されなかった。

40

【0083】

このように保護層が形成された希土類磁石に、さらにフェノール樹脂の塗料をディップスピンコートにより塗布し、150℃ で 20 分加熱した。この工程を 2 回繰り返し、約 3  $\mu\text{m}$  の樹脂層を形成し、実施例 1 の希土類磁石を得た。

【0084】

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして焼結体を作製し、得られた焼結体を 30mm × 19mm × 6.5

50

mmの寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。次いで、実施例1と同様に酸洗浄を施し、熱処理を行い、保護層を形成した。なお、得られた希土類磁石は、第一の層は磁石素体上に形成しており、第二の層は第一の層上に形成していることが確認された。

【0085】

このように保護層が形成された希土類磁石に、さらにフェノール樹脂の塗料をスプレーコートにより塗布し、150℃で20分加熱した。このようにして約5μmの樹脂層を形成し、実施例2の希土類磁石を得た。

【0086】

(実施例3)

実施例1と同様にして焼結体を作製し、得られた焼結体を20mm×10mm×2mmの寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。次いで、実施例1と同様に酸洗浄を施し、熱処理を行い、保護層を形成した。なお、得られた希土類磁石は、第一の層は磁石素体上に形成しており、第二の層は第一の層上に形成していることが確認された。

【0087】

このように保護層が形成された希土類磁石に、さらにエポキシ樹脂の塗料をスプレーコートにより塗布し、150℃、20分の加熱条件で加熱した。このようにして約5μmの樹脂層を形成し、実施例3の希土類磁石を得た。

【0088】

(実施例4)

エポキシ樹脂の塗料に代えてシリコン樹脂の塗料を用いたこと以外は、実施例3と同様にして実施例4の希土類磁石を得た。

【0089】

(実施例5)

エポキシ樹脂の塗料に代えてポリイミド樹脂の塗料を用いるとともに、加熱条件を250℃、20分としたこと以外は、実施例3と同様にして実施例5の希土類磁石を得た。

【0090】

(実施例6)

実施例3と同様にして保護層が形成された希土類磁石を得た後、これに、モノクロルパラキシリレン二量体を熱分解・重合させる蒸着重合を行い、ポリパラキシリレン膜からなる約5μmの樹脂層を形成して、実施例6の希土類磁石を得た。

【0091】

(実施例7)

まず、実施例1と同様にして、磁石素体を形成し、これに酸洗浄を施した。得られた酸洗浄後の磁石素体を、水蒸気分圧475hPaの窒素雰囲気中、450℃で10分間の条件で熱処理を行い、保護層を形成した。この保護層を形成させた磁石素体の表面近傍の膜構造を実施例1と同様にして観察した結果、第一の層の厚さは3μmであり、第二の層の厚さは100nmであった。

【0092】

次いで、この保護層を有する磁石素体に対し、フェノール樹脂の塗料をスプレーコートにより塗布した後、150℃で20分加熱し約5μmの樹脂層を形成させて、実施例7の希土類磁石を得た。

【0093】

(実施例8)

熱処理を、酸素濃度7%、350℃で13分の条件で行い、保護層として、厚さ0.9μmの第一の層、及び、厚さ50nmの第二の層を有するものを形成したこと以外は、実施例7と同様にして実施例8の希土類磁石を得た。

【0094】

(実施例9)

10

20

30

40

50

熱処理を、酸素濃度 0.5%、410℃で10分の条件で行い、保護層として、厚さ1.5 μmの第一の層、及び、厚さ50 nmの第二の層を有するものを形成したこと以外は、実施例7と同様にして実施例9の希土類磁石を得た。

【0095】

(実施例10)

熱処理を、酸素濃度21%、410℃で10分の条件で行い、保護層として、厚さ2.1 μmの第一の層、及び、厚さ100 nmの第二の層を有するものを形成したこと以外は、実施例7と同様にして実施例10の希土類磁石を得た。

【0096】

(実施例11)

熱処理を、酸素濃度7%、500℃で10分の条件で行い、保護層として、厚さ5 μmの第一の層、及び、厚さ300 nmの第二の層を有するものを形成したこと以外は、実施例7と同様にして実施例11の希土類磁石を得た。

【0097】

(実施例12)

熱処理を、酸素濃度0.5%、水蒸気分圧74 hPa、390℃で10分の条件で行い、保護層として、厚さ1.7 μmの第一の層、及び、厚さ100 nmの第二の層を有するものを形成したこと以外は、実施例7と同様にして実施例12の希土類磁石を得た。

【0098】

(実施例13)

熱処理を、酸素濃度0.5%、水蒸気分圧12 hPa、390℃で10分の条件で行い、保護層として、厚さ1.4 μmの第一の層、及び、厚さ80 nmの第二の層を有するものを形成したこと以外は、実施例7と同様にして実施例13の希土類磁石を得た。

【0099】

(実施例14)

熱処理を、水蒸気分圧2000 hPa、400℃で10分の条件で行い、保護層として、厚さ1.8 μmの第一の層、及び、厚さ120 nmの第二の層を有するものを形成したこと以外は、実施例7と同様にして実施例14の希土類磁石を得た。

【0100】

(実施例15)

まず、実施例1と同様にして、磁石素体を形成し、これに酸洗浄を施した。得られた酸洗浄後の磁石素体を、酸素濃度7%、330℃で10分間の条件で熱処理を行い、保護層を形成した。この保護層を形成させた磁石素体の表面近傍の膜構造をオージェ電子分光法(AES)による深さ方向分析により解析した。なお、オージェ電子分光には、アルバック・ファイ社製SAM680を使用した。その結果、表面から16 nmの深さまでは第二の層が形成されており、この第二の層の下側0.4 μmには第一の層が形成されていることが確認された。

【0101】

次いで、この保護層を有する磁石素体に対し、フェノール樹脂の塗料をスプレーコートにより塗布した後、150℃で20分加熱し約5 μmの樹脂層を形成させて、実施例15の希土類磁石を得た。

【0102】

(実施例16)

熱処理を、酸素濃度21%、290℃で10分の条件で行い、保護層として、厚さ1.1 μmの第一の層、及び、厚さ10 nmの第二の層を有するものを形成したこと以外は、実施例15と同様にして実施例16の希土類磁石を得た。

【0103】

(実施例17)

エポキシ樹脂の塗料に代えて、エポキシシリコーン樹脂の塗料を用いたこと以外は、実施例3と同様にして実施例17の希土類磁石を得た。

10

20

30

40

50

## 【0104】

## (比較例1)

実施例1と同様にして磁石素体を作製し、2% HNO<sub>3</sub> 水溶液による酸洗浄を施し、比較例1の希土類磁石を得た。かかる磁石素体に対して、集束イオンビーム加工装置を用いて加工断面を作製し、走査型電子顕微鏡（日立製作所社製、S-4700）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図5に、図5の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図6に示す。図5及び6において白色の層は分析用の白金-パラジウム膜であり、その白色の層の下側には磁石素体が確認された。

## 【0105】

## (比較例2)

実施例1と同様にして磁石素体を作製し、2% HNO<sub>3</sub> 水溶液による酸洗浄を施した。次に、実施例1と同様にして熱処理を行い、保護層を形成し、比較例2の希土類磁石を得た。なお、比較例2の希土類磁石は、樹脂層を形成していないものである。また、比較例2の希土類磁石を、実施例1と同様にして透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、比較例2の希土類磁石でも、保護層は、希土類磁石の最表面に平均膜厚50nmの第二の層、及び第二の層の下側には平均膜厚1μmの第一の層から構成されていることが確認された。

10

## 【0106】

## (比較例3)

実施例1と同様にして磁石素体を作製し、2% HNO<sub>3</sub> 水溶液による酸洗浄を施した。次に、熱処理による保護層形成は行わずに、フェノール樹脂の塗料をスプレーコートにより塗布し、150℃で20分加熱した。このようにして約5μmの樹脂層を形成し、比較例3の希土類磁石を得た。

20

## 【0107】

## (塩水噴霧試験)

実施例1～17及び比較例1～3の希土類磁石に対して、JIS K5600-7-1に準拠し、5%の塩水を用いて35℃で、96時間塩水噴霧試験を行った。

## 【0108】

まず、塩水噴霧試験後における実施例1～17及び比較例1～3の希土類磁石磁束を測定したところ、試験前と比較した磁束低下は、実施例1では0.4%であり、比較例1では2.7%であり、比較例2では2.0%であった。なお、実施例2～17及び比較例3では、磁束の低下は見られなかった。

30

## 【0109】

また、塩水噴霧試験による実施例1～17及び比較例1～3の希土類磁石の錆の発生状況を比較した。

## 【0110】

まず、塩水噴霧試験前では、いずれの希土類磁石にも錆は発生していなかった。一例として、塩水噴霧試験前の、実施例2の希土類磁石の写真を図7に、比較例1の希土類磁石の写真を図9に、比較例2の希土類磁石の写真を図11にそれぞれ示す。

## 【0111】

塩水噴霧試験開始から24時間の時点では、実施例1では錆の発生は部分的であり軽微であり、また実施例2では錆の発生は見られなかった。これに対し、比較例1及び2では磁石全体を錆が覆っており、特に比較例1では錆の発生が顕著であった。塩水噴霧試験開始から24時間の時点での、実施例2の希土類磁石の写真を図8に、比較例1の希土類磁石の写真を図10に、比較例2の希土類磁石の写真を図12にそれぞれ示す。

40

## 【0112】

また、塩水噴霧試験開始から96時間経過後においても各希土類磁石の錆の発生状況を比較した。その結果、比較例1及び2では磁石表面から錆が剥がれ落ちるほどに錆が厚く発生しており、錆を拭き取っても拭き取りきれずに、表面に錆の層が残った。一方、実施例1では、磁石の角部などの樹脂層が不完全な部分から発生して流れた錆が、磁石表面の

50

半分ほどを覆ったものの、錆を拭き取ると錆の層は除去され、錆の発生が軽微であることが確認された。また、断面を確認したところ、比較例 2 では、磁石表面から  $50\mu\text{m}$  程度の厚さで錆が発生していた。一方、実施例 1 では断面に錆が観察されなかった。また、実施例 2 では、錆の発生は見られなかった。

【0113】

さらに、実施例 3～17 及び比較例 3 の希土類磁石についても同様に錆の発生状況を観察したところ、いずれも錆の発生は見られなかった。

【0114】

(プレッシャー・クッカー・テスト)

実施例 1～17 及び比較例 3 の希土類磁石に対して、プレッシャー・クッカー・テストを行った。試験条件は、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $0.2\text{MPa}$ 、 $100\%\text{RH}$  の環境下に  $100$  時間放置とした。その結果、実施例 1～17 では共に試験による樹脂層の剥離、膨れ、錆の発生といった外観上の変化は認められなかった。一方、比較例 3 の希土類磁石では、試験後に端部で樹脂層の剥がれが見られた。

【0115】

また、これらの希土類磁石の試験前後における磁束の変化を測定したところ、実施例 1～17 の希土類磁石はいずれも磁束変化が極めて小さく、試験後の希土類磁石も十分に実用に足るものであることが確認されたのに対し、比較例 3 の希土類磁石は磁束劣化が大きかった。実施例 1～17 及び比較例 3 の希土類磁石による磁束変化をまとめて表 1 に示す。

【0116】

【表 1】

希土類磁石	磁束変化(%)
実施例 1	磁束変化なし
実施例 2	磁束変化なし
実施例 3	-0.4
実施例 4	-0.3
実施例 5	-0.5
実施例 6	-0.2
実施例 7	磁束変化なし
実施例 8	-0.1
実施例 9	磁束変化なし
実施例 10	-0.1
実施例 11	-0.2
実施例 12	磁束変化なし
実施例 13	-0.1
実施例 14	-0.1
実施例 15	-0.1
実施例 16	-0.1
実施例 17	磁束変化なし
比較例 3	-0.8

【図面の簡単な説明】

【0117】



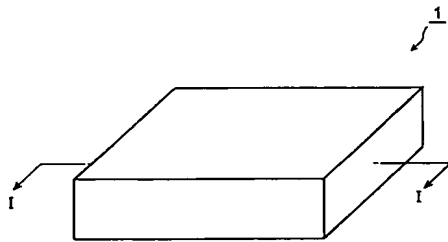
- 【図 1】 本発明の希土類磁石の一実施形態を示す概略斜視図である。  
 【図 2】 本発明の希土類磁石の一実施形態を示す概略断面図である。  
 【図 3】 実施例 1 の希土類磁石の電子顕微鏡写真である。  
 【図 4】 図 3 の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。  
 【図 5】 比較例 1 の希土類磁石の電子顕微鏡写真である。  
 【図 6】 図 5 の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。  
 【図 7】 塩水噴霧試験前の実施例 2 の希土類磁石の写真である。  
 【図 8】 塩水噴霧試験開始から 24 時間の時点での実施例 2 の希土類磁石の写真である。  
 【図 9】 塩水噴霧試験前の比較例 1 の希土類磁石の写真である。  
 【図 10】 塩水噴霧試験開始から 24 時間の時点での比較例 1 の希土類磁石の写真である 10  
 。  
 【図 11】 塩水噴霧試験前の比較例 2 の希土類磁石の写真である。  
 【図 12】 塩水噴霧試験開始から 24 時間の時点での比較例 2 の希土類磁石の写真である

【符号の説明】

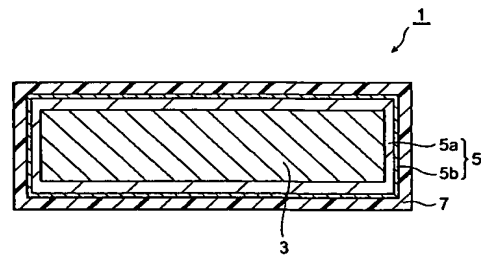
【0118】

1 … 希土類磁石、3 … 磁石素体、5 … 保護層、5a … 第一の層、5b … 第二の層、7 … 樹脂層。

【図 1】



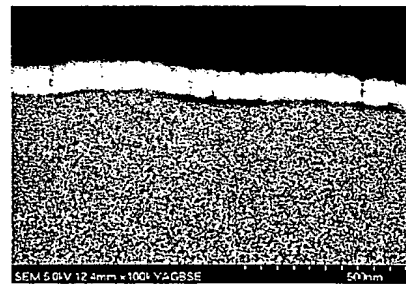
【図 2】



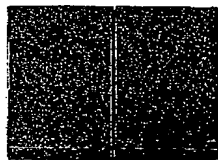
【图 4】



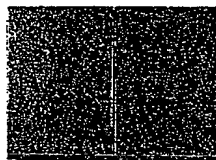
【图 6】



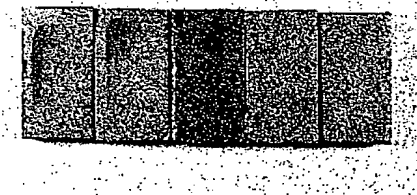
【図 7】



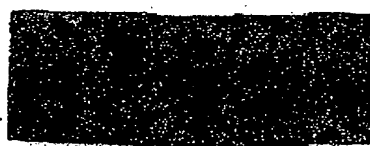
【図 8】



【図 9】



【図 10】

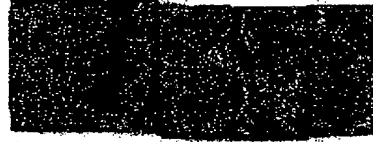


(20)

JP 3911514 B2 2007.5.9

【☒ 1 1】

【☒ 1 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 C 33/02 (2006.01)

B 2 2 F 3/24 1 0 2 Z

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 2 C 19/07 E

C 2 2 C 33/02 H

C 2 2 C 38/00 3 0 3 D

C 2 2 C 38/00 3 0 4

(72) 発明者 坂本 健

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72) 発明者 中野 睦子

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72) 発明者 河原 博

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 田中 純一

(56) 参考文献 特開2002-025812 (JP, A)

特開平04-328804 (JP, A)

特開昭63-217601 (JP, A)

特開平04-335501 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl., DB名)

H 0 1 F 1/00 - 1/117

H 0 1 F 1/40

H 0 1 F 7/00 - 7/02

H 0 1 F 41/00 - 41/04

H 0 1 F 41/08 - 41/10

B 2 2 F 1/00 - 8/00

C 2 2 C 1/04 - 1/05

C 2 2 C 33/02